Postverlagsort Würzburg 2

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON
ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON
ERNST LAMLA

BEIRAT:
J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · C. W. CORRENS · H. J. DEUTICKE
R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · A. KÜHN · M. v. LAUE
H. MARTIUS · R. W. POHL · W. WEIDEL

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

44. JAHRGANG **HEFT 15 (ERSTES AUGUSTHEFT)** **1957**

INHALT

AUFSÄTZE Seite

Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik und die Strukturbildung in der Natur. Von R. Haase 409

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN

Anomale Dispersion niederfrequenter elektrischer Wellen. Von K. Rehfeld 415
Zur Struktur von PbTe-Aufdampfschichten. Von L. Reimer 416
Relations between Activity Coefficients and Crystal Radii of Alkali and Alkalinie Earth Metals with special Reference to Beryllium. Von H. Ohtaki 417
"Satellite-Electron" Theory of Ferromagnetism, Antiferromagnetism and Related Phenomena. Von L. Singh. . . . 417
Lithiumnickelfluorid, Li_2NiF_4, ein Fluorspinell. Von W. Rüdorff und J. Kändler. 418
Eine neue Methode zur Untersuchung der Aufarbeitung mariner Schotter. Von H. G. Gierloff-Emden 418
Darstellung von Phosphorigphosphaten. Von H. Remy und H. Falius 419
Separation of Niobium and Tantalum with Cupferron. Von A. K. Majumdar and J. B. Ray Chowdhury 420
Stability of Bis-Arene Iron π-Complexes. Von M. Tsutsui und H. H. Zeiss 420
Papierchromatographie von Phosphatiden. Von O. Armbruster und U. Beiss 420
Anwendung der Papierchromatographie (in Elektrolytlösungen und in Wasser) beim Studium der Struktur und bei der Verfolgung der Reaktionsmechanismen der Heteropolysäuren. I. Phospho- und Silicomolybdänsäure. Von R. Ripan, A. Duca, R. Paladi, D. Stănescu und A. Mager 421
Über die Isolierung einer bisher unbekannten aromatischen Aminosäure aus den Samen von Agrostemma githago. Von G. Schneider 422
Flavonglykoside in Menyanthes trifoliata L. (Bitterklee). Von K. G. Krebs und J. Matern. 422
Zur p_H-Abhängigkeit der Katalaseaktivität. Von H. Lück . 423
Zur Klärwirkung des Heparins. Von W. Logemann 423
Der Abbau von synthetischem Oxytocin. Von K. Semm . . . 424
Further Evidence for the Transmitter-Function of Factor I. Von E. Florey 424
Isonicotinsäurehypothese der antituberkulösen Isoniazidwirkung. Von E. Krüger-Thiemer 425
Der Einfluß von Dehydroascorbinsäure auf den Tumorstoffwechsel. Von E. Heise, W. Lührs und O. Neunhoeffer . 425
Der Einfluß des Roßkastanienextraktes auf das Wachstum des Ehrlichschen Mäuse-Ascites-Carcinoms. Von H. Siering . 425
Unterschiede der Metastasierung bei verschiedenen Rattentumoren. Von D. Schmähl und Th. Rieseberg 426
Versuche zur Reinigung und Herstellung der Antiseren von Blumenkohlmosaik (cauliflower mosaic virus) und Schwarzringfleckigkeit des Kohles (cabbage black ring spot virus). Von Ch. Martini 426
On the Effect of a Monoamine Oxidase Inhibitor on the Behavior and Tryptophan Metabolism of Schizophrenic Patients. Von E. A. Zeller, J. Bernsohn, W. M. Inskip und J. W. Lauer 427
Über die Sichtbarmachung von ungesättigten Lipoiden auf Papier und in histologischen Schnitten. Von J. Barrollier 428
Replacement of the Requirement for Vernalisation in Centaurium Minus Moench by Gibberellic Acid. Von D. J. Carr, A. J. McComb und L. D. Osborne 428
Gibberellinsäure und Blattwachstum. Von F. J. Kribben. . . 429
Über die geotropische „Mneme". Von L. Brauner und A. Hager 429
Versuche mit zellteilungshemmenden Giften an unbefruchteten Seeigeleiern. Von H. Druckrey, D. Schmähl und K. Kaiser 430
Untersuchungen über Neurosekretion bei Spinnen. Von H. Kühne 431
Elektrische Entladungen im Dienste der Revierabgrenzung bei Fischen. Von F. P. Möhres 431

BESPRECHUNGEN

A. Einstein, Grundzüge der Relativitätstheorie. (Ref.: M. v. Laue) 432
C. R. Ribbands, The behavior and social life of honeybees. (Ref.: M. Renner) 432

Raum und Zahl

Von Dr. **Kurt Reidemeister,** Professor am Mathematischen Institut der Universität Göttingen. Mit 31 Figuren. VII, 151 Seiten 8⁰. 1957. Englische Broschur DM 19.80

Inhaltsübersicht: Vom Ursprung des geometrischen Denkens. — Über Mechanismen. — Analytische Geometrie. — Über den Unterschied der Gegenden im Raum: 1. Die Orientierbarkeit der Geraden und der Abstand von Punkten. 2. Die Orientierbarkeit der Ebene und der Abstand von Punkten. 3. Logik und Ontologie. — Anschauung und Begriff: 1. Das Paradox der Anschauung. 2. Ordnungszahlen. 3. Kombinatorische Topologie. — Geometrie und Logik. — Eine Begründung der Infinitesimalrechung. — Karl Friedrich Gauß. — Geometrie und Zahlentheorie. — Prolegomena einer kritischen Philosophie.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Matthée*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Euchen*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau", begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein, V. Meyer, B. Schwalbe, W. Sklarek* u. a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (bis 1948 Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft).

Die **„Naturwissenschaften"** erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung und jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20%. Für Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 11.25 DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Nachdruck: Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anschrift der Redaktion:
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin W35, Reichpietschufer 20 [Britischer Sektor], Tel. 24925 1) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Springer-Verlag
Berlin · Göttingen · Heidelberg

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Redaktionelle Hinweise

I. Allgemeines.

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen eng begrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise.

Alle Sendungen und Zuschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel: 59717.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildungen von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

Besprechungsexemplare

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Büchern, besonders kleineren Broschüren und Zeitschriften-Heften, abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die von sich aus Exemplare anfordern wird. — Für die Rückgabe unverlangter Sendungen kann keine Gewähr übernommen werden.

Geist und Wirklichkeit

Kritische Essays. Von Professor Dr. **Kurt Reidemeister,** Direktor des Mathematischen Seminars der Universität Marburg/Lahn. III, 92 Seiten Gr.-8°. 1953. Englische Broschur DM 8.60

Inhaltsverzeichnis: Einleitung. **Essays.** Mensch und Wirklichkeit. Die Unverständlichkeit der Mathematik. Vom Sinn der Zeichen. Anschauung als Erkenntnisquelle. Raum und Erfahrung. Appell im Elend. Die gnostische Umwälzung. Der Narr als Karikatur der Vernunft. Über Formenschönheit. — **Prolegomena einer kritischen Philosophie.** Der Sprung als Gepflogenheit. Die Selbständigkeit des Denkens. Erfahrung und Erleuchtung. Die Wirklichkeit des Faktischen. Das erscheinende Schöne. Vernünftige Erfahrung. Schluß.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

44. Jahrgang Heft 15 (Erstes Augustheft) 1957

Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik und die Strukturbildung in der Natur

Von Rolf Haase, Aachen

Es gibt wohl heute kaum einen Naturwissenschaftler, der daran zweifelt, daß für den materiellen Ablauf der Lebensvorgänge im Prinzip dieselben Gesetzmäßigkeiten gelten wie für Prozesse in der unbelebten Natur. Trotzdem hat eines der allgemeinsten Gesetze der Physik, nämlich der „Zweite Hauptsatz der Thermodynamik" oder „Entropiesatz", bis in die jüngste Zeit hinein zu Zweifeln hinsichtlich der Anwendbarkeit auf lebende Systeme Anlaß gegeben. Biologen und Philosophen haben gemeint, der Zweite Hauptsatz mit seiner Prophezeiung des „Wärmetodes" sei unvereinbar mit dem Phänomen der Strukturbildung in der Natur. So schreibt Lecomte du Noüy [*1*] im Jahre 1947: „Wenn die Wissenschaft behauptet, daß alle Erscheinungen im Weltall dem Prinzip von Carnot-Clausius gehorchen müssen, wir dann aber Erscheinungen entdecken, die das anscheinend nicht tun, so haben wir einen Beweis in den Händen, daß die Wissenschaft nicht alle Erscheinungen erfaßt, und das schränkt ihre allgemeine Gültigkeit ein. Ein solcher Fall liegt in der natürlichen Evolution vor, die in einer von der Wissenschaft verbotenen Richtung fortschreitet, nämlich in Richtung auf immer unwahrscheinlichere Zustände. Wir schließen daraus, daß unsere Wissenschaft noch nicht allgemein genug ist und nur den unbelebten Stoff erfaßt." Man hat daher geglaubt, die dem Lebendigen eigene Tendenz zur Differenzierung als Konsequenz eines besonderen Triebes zur Gestaltung von Ordnung ansehen zu müssen. Diesen vitalistischen Gestaltungstrieb hat man mit Namen wie „Ganzheitskausalität" und „Anamorphose" versehen. Aber auch Physiker haben sich genötigt gesehen, mindestens die Zuständigkeit der Thermodynamik für biologische Probleme in Abrede zu stellen. So hat Planck [*2*] in einem Vortrag vor dem Verein Deutscher Ingenieure in Berlin 1933 erklärt: „Auch der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik, das Prinzip der Vermehrung der Entropie, hat mehrfach Deutungen außerhalb der Physik gefunden. So hat man den Satz, daß der Verlauf aller physikalischen Vorgänge einseitig gerichtet ist, für den Entwicklungsgedanken in der Biologie verwerten wollen. Das ist nun ein ganz besonders unglücklicher Versuch, wenigstens dann, wenn man mit dem Worte Entwicklung den Begriff des Fortschritts in aufsteigender Richtung, also der Vervollkommnung, Veredelung, verbindet. Denn das Entropieprinzip ist nach seinem Inhalt ein Wahrscheinlichkeitssatz, es besagt im Grunde nur, daß auf einen von vornherein unwahrscheinlichen Zustand im Mittel stets ein wahrscheinlicherer Zustand folgt. Will man dies Gesetz biologisch deuten, so liegt es jedenfalls näher, an eine Degeneration zu denken als an eine Veredelung. Denn das Ungeordnete, Gewöhnliche, Gemeine ist immer von vornherein wahrscheinlicher als das Geordnete, Vorzügliche, Hervorragende."

Es soll im folgenden dargelegt werden, wie der scheinbare Widerspruch zwischen den Aussagen des Zweiten Hauptsatzes und den Erscheinungen der Strukturbildung in der Natur bei einer genauen Analyse der Bedeutung des Zweiten Hauptsatzes verschwindet und wie darüber hinaus durch die neueste Weiterentwicklung der Thermodynamik wertvolle Hinweise für biologische Systeme gewonnen werden können.

Wenn wir für Zwecke einer nur qualitativen Betrachtung von der Problematik des Temperaturbegriffes und von mathematisch exakten Definitionen absehen, können wir den Inhalt des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik wie folgt aussprechen*): In ähnlicher Weise, wie der Erste Hauptsatz für jedes System eine Zustandsfunktion, nämlich die „Energie", einführt, behauptet der Zweite Hauptsatz die Existenz einer weiteren Zustandsfunktion, der „Entropie", die ganz bestimmte Eigenschaften hat. Während aber in einem „abgeschlossenen" System (d.h. in einem von jeglichen Einwirkungen der Umwelt isolierten System) die Energie stets konstant bleiben muß, hat die Entropie eines solchen Systems die Eigenschaft, daß sie bei allen irreversiblen (d.h. wirklichen) Vorgängen zunimmt und nur im Grenzfalle eines reversiblen (umkehrbaren) Prozesses konstant bleibt. Die moderne Formulierung des Zweiten Hauptsatzes geht noch einen Schritt weiter und besagt, daß die Entropieänderung eines beliebigen Systems stets in zwei Anteile zerlegbar ist. Der erste dieser Anteile beruht auf dem Wärme- und Stoffaustausch des Systems mit der Umgebung, kann demgemäß sowohl positiv als auch negativ sein und verschwindet bei thermischer Isolierung des Systems, also bei allen „adiabatischen" Zustandsänderungen. Der zweite Anteil der Entropieänderung des Systems hat seine Ursache in den irreversiblen Prozessen im Inneren des Systems, ist demgemäß bei wirklichem Ablauf der Vorgänge stets positiv und verschwindet im Grenzfalle reversibler Zustandsänderungen. Die gesamte Entropie eines beliebigen Systems kann also sowohl zu- als auch abnehmen, und nur im Falle eines thermisch isolierten Systems und damit erst recht im Falle eines abgeschlossenen Systems wird die gesamte Entropieänderung mit dem zweiten Anteil identisch, so daß hier die Entropie des Systems nicht abnehmen kann.

Bereits die klassische Thermodynamik führt für nicht-adiabatische Zustandsänderungen andere Funktionen ein, um überhaupt noch definierte Aussagen machen zu können. Betrachten wir z.B. einen „isothermen" Prozeß (d.h. einen Vorgang bei konstanter Temperatur), der in einem „geschlossenen" System (d.h. in einem System ohne Stoffaustausch mit der Umgebung) abläuft, und zwar ohne Leistung von

*) Näheres im Anhang 1.

Arbeit. Ein Beispiel wäre etwa eine chemische Reaktion in einem geschlossenen Gefäß, das sich in einem Thermostaten befindet. Dann läßt sich ableiten, daß die „Freie Energie" des Systems, d.h. die Differenz zwischen der inneren Energie und dem Produkt aus absoluter Temperatur und Entropie, im reversiblen Falle konstant bleibt und im irreversiblen Falle stets abnimmt. Bei einer solchen isothermen Zustandsänderung kann die Entropie — ebenso wie die Energie — des Systems sowohl zu- als auch abnehmen.

Es ist mithin darauf zu achten, daß für alle Systeme, bei denen der Wärme- und Stoffaustausch mit der Umgebung nicht unterbunden ist — insbesondere also für „offene" Systeme, die mit der Umwelt beliebigen Materie- und Energieaustausch aufweisen, — der Satz von der Vermehrung der Entropie nicht gilt. Dieser Satz ist erst dann wieder gültig, wenn man das System durch Hinzuziehen eines Teils der Umgebung zu einem abgeschlossenen oder mindestens thermisch isolierten System erweitert.

In vieler Hinsicht lehrreich ist das Experiment von GAY-LUSSAC und JOULE: Ein Gas, das sich in einem mit einem Hahn verschlossenen Teilvolumen befindet, strömt nach Öffnen des Hahnes in ein evakuiertes Gefäß und verteilt sich gleichmäßig über das zur Verfügung stehende Volumen, wobei die ganze Anordnung thermisch isoliert ist. Handelt es sich um ein ideales Gas, so zeigt ein Thermometer in dem ursprünglich mit dem Gas gefülltem Teilvolumen keine Temperaturänderung an. Da das System während der betrachteten Zustandsänderung weder Wärme noch Stoff noch Arbeit mit der Umwelt austauscht, liegt ein Prozeß in einem abgeschlossenen System vor. Die innere Energie des Gases ist also konstant geblieben. Da sich nun im Falle eines idealen Gases die Temperatur nach der Ausdehnung nicht ändert, folgt hieraus, daß die innere Energie eines idealen Gases unabhängig vom Volumen ist. Diese Aussage war der ursprüngliche Sinn des Experimentes. Für uns ist aber eine andere Betrachtung wichtiger: Die Entropie des Gases — ganz gleichgültig, ob ein ideales oder ein reales Gas vorliegt — muß bei dem betrachteten Prozeß zunehmen, da es sich um eine irreversible Zustandsänderung in einem abgeschlossenen System handelt. Diese Entropiezunahme ist aus der Zustandsgleichung des betreffenden Gases berechenbar. Die Entropiezunahme des Gases ist eine definierte Größe, weil sie den Entropieunterschied zwischen zwei makroskopisch definierten Zuständen, nämlich dem Zustand des ruhenden Gases nach der gleichmäßigen Verteilung über das gesamte Volumen und dem Zustand des ruhenden Gases vor Öffnen des Hahnes, darstellt. *Während* des Versuches liegen keine makroskopisch definierten Zustände vor: Es treten turbulente Strömungen mit lokalen Dichte- und Temperaturschwankungen auf, so daß die Zuordnung thermodynamischer Funktionen zu der strömenden Gasmasse eine fragliche Angelegenheit wird. Bei langsamem Strömen des Gases hingegen — etwa unter den Bedingungen des Drosselexperimentes von JOULE und THOMSON — kann man *in jedem Augenblick* thermodynamische Funktionen definieren und dementsprechend die Aussagen des Zweiten Hauptsatzes auf einen beliebigen Zeitpunkt des Vorgangs anwenden. Von solchen Fällen wird später die Rede sein.

Das beschriebene Experiment von GAY-LUSSAC und JOULE soll uns gleichzeitig zur Erläuterung der molekularstatistischen Interpretation des Zweiten Hauptsatzes dienen. Bislang haben wir ja den Zweiten Hauptsatz nur als makroskopischen Erfahrungssatz kennengelernt, wie er auf Grund der Untersuchungen von CARNOT, THOMSON (Lord KELVIN), CLAUSIUS, GIBBS und PLANCK allmählich eine feste und allgemeine Form angenommen hat.

Nach unserer heutigen Vorstellung befinden sich die Molekeln eines Gases in dauernder ungeordneter Bewegung, deren Intensität von der Temperatur abhängt. Es gelang dem genialen Physiker BOLTZMANN, mit Hilfe einer mechanisch-statistischen Theorie der Molekularbewegungen den Zweiten Hauptsatz aus seiner merkwürdigen und isolierten Stellung im Rahmen der Naturgesetze herauszurücken und als eine Folge des statistischen Charakters der Bewegungen einer sehr großen Anzahl von Molekeln zu erkennen. Die notwendige Verallgemeinerung dieser Überlegungen auf beliebige Systeme und die Präzisierung der gesamten Problematik wurden auf scharfsinnige Weise von GIBBS durchgeführt.

Im obengenannten einfachen Beispiel besagt die Boltzmann-Gibbssche Interpretation, daß die gleichmäßige Verteilung des Gases über das Gesamtvolumen, die nach einer gewissen Zeit erfahrungsgemäß eintritt, eine Konsequenz des Umstandes ist, daß infolge der ständigen ungeordneten Bewegung der Gasmolekeln der homogene Endzustand den unter den gegebenen Bedingungen *wahrscheinlichsten Zustand* darstellt. Der Fall, daß ein einmal expandiertes Gas sich wieder von selbst auf sein ursprüngliches Volumen zurückzieht, ist, wenn es sich um makroskopische Systeme handelt, nicht unmöglich, aber ungeheuer unwahrscheinlich. Im Bereiche mikroskopischer Dimensionen hingegen sind momentane Dichteschwankungen, die formal dem Entropiesatze zuwider laufen, durchaus nachweisbare Erscheinungen.

Der Zweite Hauptsatz stellt eine Wahrscheinlichkeitsaussage dar, die mit um so größerer Genauigkeit gilt, je größer die Zahl der Elementarteilchen ist, die das betreffende System aufbauen. Betrachten wir die gewöhnlichen Systeme, mit denen wir es bei makrophysikalischen Messungen zu tun haben und bei denen die Zuordnung von Zustandsvariablen wie Temperatur, Druck, Dichte usw. sinnvoll ist, so können wir sagen: Vom Standpunkt der Statistischen Mechanik gibt der Entropiesatz die Richtung an, in welcher ein Vorgang verlaufen muß, damit ein thermisch isoliertes System in seinen wahrscheinlichsten Zustand übergeht, und dieser wahrscheinlichste Zustand ist *praktisch* der einzige Endzustand, der unter den vorgeschriebenen Bedingungen möglich ist.

Wir betrachten nun ein Beispiel, das den Zusammenhang zwischen dem Problem der Strukturbildung in der Natur und der molekularstatistischen Deutung des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik aufzeigen soll.

Wenn ein Kristall aus einer Schmelze auskristallisiert, handelt es sich bei endlicher Kristallisationsgeschwindigkeit um einen irreversiblen Prozeß. Faßt man den Kristall mit demjenigen Teil der Umgebung, mit dem der Wärme- und Stoffaustausch stattfindet, zu einem thermisch isolierten System zusammen, so gilt für das gesamte System die Aussage: Die Entropie

des Systems nimmt zu. An dieser Aussage interessiert uns jetzt der Zusammenhang mit der soeben gegebenen molekularstatistischen Interpretation der Entropiezunahme und mit dem Problem der Strukturbildung.

Wenn die Schmelze beim Abkühlen die Erstarrungstemperatur erreicht hat, ist die molekulare Konfiguration in der Flüssigkeit nicht mehr stabil: Die Wechselwirkungskräfte zwingen die elementaren Bausteine in die Gitterstruktur. Der Kristall weist zwar eine höhere geometrische Ordnung als die Flüssigkeit auf, aber dafür ist durch die Abgabe der Erstarrungswärme an die Umgebung ein so großer Teil der potentiellen Energie der Molekeln in ungeordnete kinetische Energie „zerstreut" worden, daß insgesamt der Endzustand wahrscheinlicher als der Anfangszustand ist.

Diese Überlegungen können auch an einem mechanischen Beispiel erläutert werden, das VON WEIZSÄCKER [*4*] angegeben hat. Man denke sich auf einer Ebene einen Hügel mit horizontaler, glatter Oberfläche und mit nach allen Seiten gleicher Böschung. Auf diesem Hügel liegt ein Haufen gleicher Kugeln. Durch einen Anstoß bringt man sie ins Rollen. Sie rollen nach allen Seiten den Hügel hinab und bleiben in einem gewissen Abstand vom Fuße des Hügels liegen. Ist das Gelände gleichmäßig, so bilden die Kugeln einen Kreis um den Fuß des Hügels. Diese Gestalt empfindet man als einen höheren Grad von „Ordnung" als den Kugelhaufen auf dem Hügel. Trotzdem ist dieser Endzustand wahrscheinlicher als der Anfangszustand; denn die Kugeln hatten anfangs außer der geometrischen Ordnung auch noch die potentielle Energie ihrer hohen Lage.

Die Ausbildung von Strukturen in der Natur stellt mithin keinen Widerspruch zum Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik dar, sondern befindet sich in Übereinstimmung mit den Gesetzen des molekularen Geschehens, die letzten Endes auch den Zweiten Hauptsatz bedingen.

Diese Betrachtungen gelten auch für die Strukturbildung in der Welt des Lebendigen, da wir keine Ursache haben, hier eine andere Molekularphysik anzunehmen als in der unbelebten Natur. Der scheinbare Widerspruch zwischen Entropiesatz und Evolution kommt ja nur, wie wir sahen, durch eine falsche Auslegung der Bedeutung des Zweiten Hauptsatzes zustande, die mit dem Problem des Lebens gar nichts zu tun hat: Man hat nur die Bildung geometrischer Formen, aber nicht die energetischen Verhältnisse beachtet.

Wie aber fügt sich in diese Gedanken der Clausiussche Begriff des „Wärmetodes" ein?. Wenn wir bei dem Beispiel des aus einer Schmelze auskristallisierenden Stoffes bleiben, können wir uns auch dies klarmachen. Nachdem die Kristallisation, also die Strukturbildung, abgeschlossen ist, denken wir uns den Stoff samt demjenigen Teil der Umgebung, der die Erstarrungswärme aufgenommen hat, vom Rest der Welt isoliert. Dann werden alle noch bestehenden Temperaturdifferenzen sich ausgleichen und andere irreversible Vorgänge zu Ende ablaufen. Im einfachsten Falle besteht ja der Anfangszustand des abgeschlossenen Systems in einer unterkühlten Schmelze und der Endzustand in dem heterogenen System Kristall + Flüssigkeit, die bei der Schmelztemperatur (die höher als die Ausgangstemperatur ist) miteinander im Gleichgewicht sind. Der „Wärmetod" dieses kleinen „Weltalls" ist also das vollkommene Gleichgewicht — in thermischer, mechanischer und chemischer Hinsicht —, wobei verschiedene Phasen nebeneinander vorkommen, also ein heterogenes System vorliegt. Das Kennzeichen des „Wärmetodes" ist demnach nicht das Chaos ohne jede Struktur, sondern die Erstarrung der Formen im Gleichgewicht.

Die Thermodynamik hat noch in anderer Hinsicht neuerdings für die Biologie an Bedeutung gewonnen.

Wie wir schon an Hand eines Beispiels angedeutet haben, ist es bei nicht zu stürmisch verlaufenden irreversiblen Prozessen möglich, die Formeln der Thermodynamik auf einen beliebigen Zeitpunkt während des Ablaufs der Zustandsänderungen anzuwenden. Entsprechend der eingangs besprochenen Aufspaltung der Entropieänderung in zwei Anteile, zerlegt man jetzt die Änderungs*geschwindigkeit* der Entropie des Systems in zwei Teile: die *Entropieströmung*, d.h. die Änderungsgeschwindigkeit der Entropie des Systems auf Grund des Wärme- und Stoffaustausches mit der Umgebung, und die *Entropieerzeugung*, d.h. die Änderungsgeschwindigkeit der Entropie des Systems durch irreversible Prozesse im Inneren des Systems. Während die gesamte Änderungsgeschwindigkeit der Entropie eines beliebigen Systems und die Entropieströmung sowohl positiv als auch negativ sein können, ist die Entropieerzeugung niemals negativ, bei irreversiblem (wirklichem) Ablauf der Prozesse sogar stets positiv. Nur bei thermisch isolierten Systemen fällt die totale Änderungsgeschwindigkeit der Entropie mit der Entropieerzeugung zusammen.

Der moderne Zweig der Thermodynamik, der mit diesen Begriffsbildungen operiert, wird als „Thermodynamik der irreversiblen Prozesse" bezeichnet. Diese Wissenschaft hat seit den grundlegenden Entdeckungen von ONSAGER [*5*] auf zahlreichen Gebieten der Physik und Chemie beachtliche Erfolge erzielt. Hier soll nur eine allgemeine Skizzierung gegeben werden, weil diese für biologische Systeme von Bedeutung sein dürfte[1]).

Explizite Ausdrücke für die Entropieströmung und Entropieerzeugung in einem diskontinuierlichen System ergeben sich durch Anwendung der Gibbsschen Hauptgleichung[2]) auf jede Phase des Systems bei Beachtung der Massen- und Energiebilanz. Für ein System mit örtlich konstanten Werten der Temperatur und des Druckes, in dem sich als einzige irreversible Prozesse chemische Reaktionen abspielen, besteht die Entropieerzeugung aus einer Summe von Produkten aus den Affinitäten[2]) der chemischen Reaktionen und den zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten, wie bereits DE DONDER [*10*] abgeleitet hat. Da im chemischen Gleichgewicht alle Affinitäten und Reaktionsgeschwindigkeiten verschwinden, wird hier auch die Entropieerzeugung Null, während sie bei wirklichem Ablauf der chemischen Reaktionen stets positiv ist.

Will man nach den hier skizzierten Methoden neben chemischen Reaktionen auch Vorgänge wie Wärmeleitung, Elektrizitätsleitung, Diffusion, thermoelektrische Erscheinungen, Thermodiffusion usw. behandeln, so muß man ein kontinuierliches System betrachten, d.h. ein System, in dem Größen wie

[1]) Eine ausführliche Darstellung findet sich bei DE GROOT [*6*], HAASE [*7*], MEIXNER [*8*] und PRIGOGINE [*9*].

[2]) Vgl. Anhang 1.

Temperatur, Druck, Konzentrationen, chemische Potentiale[1]) usw. von Ort zu Ort variieren. Hier denkt man sich ein Volumenelement des Systems herausgegriffen und stellt die Sätze von der Erhaltung der Masse und Energie sowie den Impulssatz in Form lokaler Bilanzgleichungen auf. Durch Kombination dieser Gleichungen mit der Gibbsschen Hauptgleichung erhält man eine Beziehung für die lokale Entropiebilanz, in der neben der Quelldichte eines „Entropiestromes" die *lokale Entropieerzeugung* ϑ auftritt. Die letzte Größe, die uns hier allein interessiert, entspricht der oben definierten Entropieerzeugung und bedeutet denjenigen Teil der Zunahmegeschwindigkeit der Entropie je Volumeneinheit, der auf den irreversiblen Prozessen beruht, die sich im Inneren des Volumenelementes abspielen. Die lokale Entropieerzeugung ist bei wirklichem Ablauf der Prozesse positiv und verschwindet bei thermodynamischem Gleichgewicht. Auch läßt sie sich stets als eine Summe von Produkten aus „generalisierten Geschwindigkeiten" oder „generalisierten Strömen" (J_i) und zugehörigen „generalisierten Affinitäten" oder „generalisierten Kräften" (X_i) darstellen:

$$\vartheta = \sum_i J_i X_i \geq 0. \tag{1}$$

Die J_i sind Größen wie Reaktionsgeschwindigkeiten, Wärmestromdichte und Diffusionsstromdichten, während die X_i Größen wie Affinitäten, Temperaturgradient und Gradienten der chemischen Potentiale enthalten.

Wenn man von der Beziehung (1) ausgeht und, einem Grundgedanken von ONSAGER folgend, die sog. „phänomenologischen Ansätze" einführt, kann man die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse zu einer „thermodynamisch-phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse" ausbauen. Die phänomenologischen Ansätze sind homogene lineare Beziehungen zwischen „Strömen" und „Kräften":

$$J_i = \sum_k \alpha_{ik} X_k. \tag{2}$$

Für die „phänomenologischen Koeffizienten" α_{ik} gilt der *Reziprozitätssatz* von ONSAGER:

$$\alpha_{ik} = \alpha_{ki}, \tag{3}$$

der mit dem „Prinzip der mikroskopischen Reversibilität" zusammenhängt. Er spielt bei Aussagen über gekoppelte irreversible Prozesse (Diffusion mehrerer Teilchenarten, thermoelektrische Erscheinungen, Thermodiffusion, gekoppelte chemische Reaktionen usw.) eine entscheidende Rolle.

Während die phänomenologischen Ansätze für Transportvorgänge im allgemeinen eine recht gute Näherung darstellen, versagen sie bei allen chemischen Reaktionen, die nicht ausgesprochen in Gleichgewichtsnähe ablaufen, wie ein Vergleich mit den experimentell gesicherten Ansätzen der Reaktionskinetik lehrt. Insgesamt dürften aber diese Ansätze auch bei biologischen Systemen gute Dienste leisten, insbesondere dann, wenn es sich um allgemeine Aussagen über gekoppelte Vorgänge, wie etwa bei der Diffusion gegen Konzentrationsgradienten, handelt.

Wenn man ein System einer dauernden Einwirkung von seiten der Umwelt aussetzt, etwa durch Aufrechterhalten eines Temperatur- oder Konzentrationsgefälles, so gelangt das System häufig in einen *stationären Nichtgleichgewichtszustand*. Ein solcher Zustand ist dadurch charakterisiert, daß alle intensiven Größen (Temperatur, Druck, Konzentrationen usw.) zeitlich konstant sind, obwohl sie im allgemeinen von Ort zu Ort variieren und nicht die Gleichgewichtswerte haben, da im Inneren des Systems sich ständig irreversible Prozesse abspielen. Der Begriff des „stationären Nichtgleichgewichtszustandes" oder kürzer des „stationären Zustandes" wird hier stets im makrophysikalischen Sinne benutzt und deckt sich daher mit dem Begriff des „Fließgleichgewichtes", wie ihn VON BERTALANFFY [*11*] bei biologischen Systemen verwendet.

Bei einem System gegebener Masse, das sich in einem stationären Nichtgleichgewichtszustand befindet, muß auch die Entropie zeitlich konstant sein. Da infolge des ständigen Ablaufs von irreversiblen Prozessen im Inneren des Systems die Entropieerzeugung stets positiv ist, muß die Entropieströmung negativ sein. Der Wärme- und Stoffaustausch mit der Umgebung ist also so geregelt, daß insgesamt eine „Einfuhr negativer Entropie" stattfindet. Hieraus folgt insbesondere, daß in thermisch isolierten Systemen ein stationärer Nichtgleichgewichtszustand unmöglich ist.

Vom thermodynamischen Standpunkt stellt ein Lebewesen — auf Grund des Stoff- und Energieaustausches mit der Umwelt und der im Organismus ablaufenden chemischen und anderen Vorgänge — ein offenes System dar, in dessen Innerem sich ständig irreversible Prozesse abspielen. Wenn man von kurzzeitigen Schwankungen und rhythmischen Vorgängen (Wachen—Schlaf, Arbeit—Ruhe usw.) absieht, befindet sich ein ausgewachsener Organismus in einem stationären Zustand. Die individuelle Entwicklung eines Lebewesens auf den Endzustand hin läßt sich also schematisch wie das Ablaufen von irreversiblen Prozessen in einem thermodynamischen System behandeln, das sich bei Vorliegen zeitlich konstanter Umwelteinflüsse einem stationären Nichtgleichgewichtszustand nähert. Mit diesen beiden allgemeinen Gesichtspunkten — Lebewesen als offenes System mit irreversiblen Prozessen und Entwicklung als Anstreben eines stationären Nichtgleichgewichtszustandes — ergibt sich die Möglichkeit thermodynamischer Betrachtungen an biologischen Systemen im allgemeinen, d.h. ohne Eingehen auf spezielle Mechanismen für den Ablauf der Lebensprozesse. Die Anwendbarkeit der Methoden der „Thermodynamik der irreversiblen Prozesse" wird dadurch gerechtfertigt, daß die meisten Vorgänge in Lebewesen genügend langsam vor sich gehen, so daß Situationen wie solche während des oben geschilderten Versuches von GAY-LUSSAC und JOULE praktisch nicht vorkommen.

Die für den stationären Zustand des ausgewachsenen Lebewesens notwendige negative Entropieströmung kommt außer durch Wärmeabgabe an die Umwelt durch Ein- und Ausfuhr von Materie zustande. In diesem Sinne ist der Ausspruch von SCHRÖDINGER [*12*] zu verstehen: „Der Organismus nährt sich von negativer Entropie". Das eigentliche Charakteristikum für die irreversiblen Prozesse, die sich im Inneren eines Lebewesens abspielen, ist aber die Entropieerzeugung, die auch im stationären Zustand positiv ist.

[1]) Vgl. Anhang 1.

Wir können im Bereich der unbelebten Natur leicht Modelle für Systeme mit Strukturbildung finden, die einen stationären Nichtgleichgewichtszustand anstreben. Ein besonders einfaches Beispiel stellt der Knudsen-Effekt dar: Ein ideales Gas befindet sich in zwei verschieden temperierten Kammern, die voneinander durch eine enge Öffnung getrennt sind, deren Durchmesser klein ist im Vergleich zur mittleren freien Weglänge der Gasmolekeln. Im Ausgangszustand seien die Drucke in beiden Kammern gleich. Dann setzt (außer dem ständig vorhandenen Wärmestrom zwischen den beiden Teilen des Systems) ein Materiestrom durch die Öffnung ein, der darauf beruht, daß einerseits die Molekeln eine um so größere mittlere Geschwindigkeit haben, je höher die Temperatur ist, und andererseits die Teilchendichten in den beiden Gefäßen verschieden sind. Schließlich tritt ein stationärer Nichtgleichgewichtszustand ein, bei dem der makroskopische Massentransport durch die Öffnung verschwindet und die Drucke in den beiden Kammern verschieden sind. Nach der elementaren kinetischen Gastheorie verhalten sich die Drucke im stationären Zustand zueinander wie die Wurzeln aus den absoluten Temperaturen. Der stationäre Endzustand (ungleiche Drucke) zeichnet sich also gegenüber dem Anfangszustand (gleiche Drucke) durch einen höheren Grad der „Heterogenität", d.h. durch eine ausgeprägtere „Struktur" aus. Entsprechend ergibt die Rechnung, daß die Entropie des Gases im Anfangszustand größer als im Endzustand ist. Dies ist deshalb möglich, weil das System nicht thermisch isoliert ist, sondern in ständigem Wärmeaustausch mit zwei Thermostaten steht. Ferner zeigt die Rechnung, daß die Entropie*erzeugung*, die ja stets positiv ist, im Laufe der Zeit abnimmt und im stationären Zustand ein Minimum in bezug auf alle Zustände mit vorgegebenen Werten der beiden Temperaturen aufweist.

Die letzte Aussage, die auf PRIGOGINE [9] zurückgeht, erweist sich nun in vielen Fällen als verallgemeinerungsfähig (vgl. Anhang 2). Eine Zeitlang schien es, als ob der Satz vom Minimum der Entropieerzeugung bei stationären Zuständen ein recht allgemeines Prinzip darstelle, das für biologische Systeme von großer Bedeutung sei. So hat man diesen Satz in Zusammenhang gebracht mit einer häufig beobachteten Gesetzmäßigkeit, nach der ein Lebewesen in der Entwicklungsendstufe ein Minimum des relativen Stoffwechsels aufweist. Es hat sich aber herausgestellt, daß sowohl das physikalische als auch das biologische Minimalprinzip an eine Anzahl von Voraussetzungen gebunden sind, die nicht immer zutreffen. Man hat daher in neuerer Zeit diesbezügliche Spekulationen wieder aufgegeben.

Wir können zusammenfassend folgende Tatsachen festhalten:

1. Die Ausbildung von Strukturen kommt auch in der unbelebten Natur vor und steht im Einklang mit den Aussagen des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

2. Die für den Ablauf von irreversiblen Prozessen in beliebigen Systemen charakteristische Größe ist nicht die Entropie oder irgendeine andere Zustandsfunktion (Freie Energie usw.), sondern die *Entropieerzeugung*, die — außer im Gleichgewicht — stets positiv ist, und dies gilt auch für biologische Systeme.

Im übrigen ist zu erwarten, daß eine weitere Anwendung der Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse auf Lebensvorgänge viele interessante Resultate zeitigen wird. Wir kommen also zu dem entgegengesetzten Schluß wie die eingangs zitierten Autoren: Die sinngemäße Berücksichtigung des Zweiten Hauptsatzes in der Biologie führt nicht zu unbequemen Widersprüchen, sondern verspricht eine fruchtbare Zusammenarbeit zwischen Physikalischer Chemie und Biologie.

Anhang 1

Wir geben im folgenden eine Formulierung des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, die auf überflüssiges, historisch bedingtes Beiwerk verzichtet, dafür aber allen modernen Anwendungen gerecht wird.

Der Kürze halber sehen wir vom Problem des Temperaturbegriffes ab und setzen auch den Ersten Hauptsatz der Thermodynamik als bekannt voraus. Demgemäß führen wir die Zustandsfunktionen T (absolute Temperatur) und U (innere Energie) hier ohne nähere Erläuterung ein.

Ferner benötigen wir die Begriffe „Arbeitskoordinate" und „Arbeitskoeffizient". Dazu betrachten wir eine einzelne Phase eines diskontinuierlichen Systems (Beispiel: die Flüssigkeit in dem aus den drei Phasen Eis, flüssiges Wasser und Wasserdampf bestehenden System) oder ein Volumenelement eines kontinuierlichen Systems (Beispiel: ein Volumenelement, in Gedanken herausgeschnitten aus einem Gas im Schwerefeld oder einer Flüssigkeit in einer Zentrifuge). Jede Phase oder jedes Volumenelement vorgegebener Menge und Zusammensetzung können wir normalerweise dadurch makroskopisch beschreiben, daß wir angeben, welche Werte die absolute Temperatur T (oder die innere Energie U), das Volumen V (oder der Druck P) und gewisse weitere Variable haben, die in speziellen Fällen zur vollständigen Beschreibung des inneren Zustandes des betreffenden Bereiches (der Phase oder des Volumenelementes) notwendig sind. Diese zusätzlichen Variablen entsprechen dem negativen Druck $(-P)$ bzw. dem Volumen (V). Sie treten nämlich zusammen mit $-P$ bzw. V in dem Ausdruck auf, der die Arbeit angibt, die bei einer reversiblen infinitesimalen Zustandsänderung an einem Bereich gegebener Masse und Zusammensetzung geleistet wird:

$$\sum_i L_i \, d l_i .$$

Hierin wird L_i als „Arbeitskoeffizient" und l_i als „Arbeitskoordinate" bezeichnet. Im einfachsten Falle reduziert sich dieser Summenausdruck auf den bekannten Ausdruck $-P\,dV$ (reversible Volumenarbeit), so daß $-P$ bzw. V das einfachste Beispiel eines „Arbeitskoeffizienten" bzw. einer „Arbeitskoordinate" darstellt. Bei einem elektrisierten Medium z.B. kommt als weiterer Arbeitskoeffizient bzw. als weitere Arbeitskoordinate die elektrische Feldstärke bzw. das induzierte elektrische Moment des Mediums in Frage.

Schließlich ist noch zu berücksichtigen, daß der betrachtete Systembereich seine Masse und seine Zusammensetzung ändern kann, z.B. durch Stoffaustausch mit Nachbarbereichen oder durch chemische Reaktionen. Wir führen daher als weitere Variable zur Beschreibung des inneren Zustandes des Bereiches die Molzahlen $n_1, n_2, \ldots, n_N$ der verschiedenen Stoffe $1, 2, \ldots, N$ ein.

Eine mögliche und für die unmittelbar folgenden Betrachtungen zweckmäßige Wahl der unabhängigen Variablen zur Beschreibung des inneren Zustandes eines Bereiches α besteht somit in der Wahl folgender Größen:

$$U^\alpha, l_1^\alpha, l_2^\alpha, \ldots, l_m^\alpha, n_1^\alpha, n_2^\alpha, \ldots, n_N^\alpha,$$

wobei die Zahl der Arbeitskoordinaten m und diejenige der Stoffe N beträgt und der Index $^\alpha$ anzeigt, daß die betreffende Variable sich auf den herausgegriffenen Bereich α bezieht.

Wir sprechen nun die *allgemeine Form des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik* [*3*] aus:

Es gibt für jeden Bereich α eines Systems eine Zustandsfunktion S^α, genannt die *Entropie* des Bereiches, mit folgenden Eigenschaften:

a) Für das Differential der Entropie des Bereiches gilt bei Konstanz aller Massen[1]):

$$T^\alpha \, d S^\alpha = d U^\alpha - \sum_i L_i^\alpha \, d l_i^\alpha .$$

b) Für die Entropie des gesamten Systems[2])

$$S = \sum_\alpha S^\alpha$$

sind bei einer beliebigen Zustandsänderung $I \to II$ des Systems folgende Aussagen gültig:

$$S_{\mathrm{II}} - S_{\mathrm{I}} = \Delta S = \Delta_a S + \Delta_i S ,$$

$$\Delta_i S = 0 \quad \text{(reversible Zustandsänderung)},$$

$$\Delta_i S > 0 \quad \text{(irreversible Zustandsänderung)},$$

$$\Delta_i S < 0 \quad \text{(unmögliche Zustandsänderung)}.$$

Dabei ist die Aufspaltung von ΔS durch die Forderung $\Delta_a S = 0$ bei thermischer Isolierung des Systems[3]) festgelegt.

$\Delta_a S$ ist die Entropieänderung durch Wärme- und Stoffaustausch mit der Umgebung, $\Delta_i S$ hingegen die Entropieänderung durch Vorgänge im Inneren des Systems.

Die obige Aussage a) besagt, daß für jeden Bereich α eines Systems die Zustandsfunktion S^α, die „Entropie" des Bereiches α, mit ihren Differentialquotienten existiert. Dabei gilt für die partiellen Ableitungen der Entropie nach der inneren Energie und den Arbeitskoordinaten:

$$T^\alpha \frac{\partial S^\alpha}{\partial U^\alpha} = 1 , \qquad T^\alpha \frac{\partial S^\alpha}{\partial l_i^\alpha} = - L_i^\alpha .$$

Da nun auch die Molzahlen n_k^α Zustandsvariable sind, führen wir in Analogie zu den Arbeitskoeffizienten L_i^α folgenden Differentialquotienten ein:

$$\mu_k^\alpha = - T^\alpha \frac{\partial S^\alpha}{\partial n_k^\alpha} ,$$

der nach GIBBS als *chemisches Potential* des Stoffes k im Bereich α bezeichnet wird.

Durch Anwendung des Zweiten Hauptsatzes auf die Probleme der Stoffverteilung in heterogenen Systemen und des chemischen Gleichgewichtes findet man nach GIBBS folgende Aussagen, die den Namen „chemisches Potential" verständlich machen:

a) In heterogenen Systemen herrscht Gleichgewicht, wenn das chemische Potential jedes Stoffes in allen Phasen denselben Wert hat.

b) Chemisches Gleichgewicht liegt vor, wenn eine bestimmte, aus der Reaktionsgleichung leicht ableitbare Linearkombination der chemischen Potentiale der an der Reaktion beteiligten Stoffe verschwindet. Diese Linearkombination der chemischen Potentiale ist mit der *Affinität* von DE DONDER identisch[4]).

Wir können nach obigem für das Differential der Entropie folgenden allgemeinen Ausdruck schreiben, der auch für Bereiche veränderlicher Masse und Zusammensetzung, also auch insbesondere für offene Phasen gilt:

$$T^\alpha \, d S^\alpha = d U^\alpha - \sum_i L_i^\alpha \, d l_i^\alpha - \sum_k \mu_k^\alpha \, d n_k^\alpha .$$

Diese grundlegende Beziehung bezeichnen wir als „verallgemeinerte Gibbssche Hauptgleichung", da GIBBS bereits 1875 die wichtigsten Spezialformen dieser Gleichung angegeben hat.

Es sei betont, daß die Gibbssche Hauptgleichung nur Zustandsfunktionen und nicht Größen wie Wärme und Arbeit enthält. Daher kann diese Beziehung auch auf irreversible Zustandsänderungen angewandt werden, sofern es sich nur um eine durch den obigen Variablensatz beschreibbare und damit überhaupt noch thermodynamisch erfaßbare Situation handelt.

Die traditionelle Formulierung

$$T^\alpha \, d S^\alpha = d Q_{\mathrm{rev}}^\alpha ,$$

worin $d Q_{\mathrm{rev}}^\alpha$ die dem Bereich α bei einer infinitesimalen Zustandsänderung reversibel zugeführte Wärme bedeutet, gilt nur bei Konstanz aller Molzahlen. Bei offenen Systemen werden die Begriffe „Arbeit" und „Wärme" unbestimmt, und auch bei geschlossenen Bereichen hat der Ausdruck

$$\sum_i L_i^\alpha \, d l_i^\alpha$$

nur dann die physikalische Bedeutung einer infinitesimalen Arbeit, wenn die Zustandsänderung reversibel erfolgt. Die traditionelle Formulierung ist also unnötig speziell und irreführend. Es sei noch erwähnt, daß bei offenen Systemen der Begriff „Wärme" durch eine sinnvolle Definition neu festgelegt werden muß [*3*].

Anhang 2

Wir bringen hier noch einige nähere Angaben über den Satz vom Minimum der Entropieerzeugung. Bezüglich der mathematischen Ableitung des Satzes sei auf die Originalarbeit von GLANSDORFF und PRIGOGINE [*13*] verwiesen.

Wir betrachten ein kontinuierliches System, in dessen Innerem sich beliebige irreversible Prozesse abspielen und dessen Grenzflächen stoffdurchlässig sind, so daß es sich um ein offenes System handelt.

[1]) Die Formulierung für variable Massen erfolgt weiter unten.

[2]) Das Zeichen $\sum_\alpha$ bedeutet Summation über alle Bereiche. Wenn die interessierenden Prozesse im Innern eines einzelnen Bereiches ablaufen, so besteht das gesamte „System" nur aus diesem Bereich.

[3]) Das heißt bei Unterbindung des Stoff- und Wärmeaustausches mit der Umgebung.

[4]) Beispiel: Für die chemische Reaktion

$$N_2 + 3\,H_2 \to 2\,NH_3$$

beträgt die Affinität A im Sinne von DE DONDER:

$$A = \mu_{N_2} + 3\,\mu_{H_2} - 2\,\mu_{NH_3} .$$

Für das Gleichgewicht gilt:

$$A = 0 .$$

Die gesamte Entropieerzeugung Θ des Systems leitet sich aus der lokalen Entropieerzeugung ϑ durch Integration über das totale Volumen V des Systems ab:

$$\Theta = \int_V \vartheta \, d\tau \qquad (d\tau = \text{Volumenelement}). \tag{4}$$

Die zeitliche Änderung dieser Größe soll uns im folgenden interessieren.

Eine infinitesimale Änderung der lokalen Entropieerzeugung ϑ kann gemäß Gl. (1) auf S. 412 wie folgt in zwei Anteile aufgespalten werden:

$$d\vartheta = d_J\vartheta + d_X\vartheta, \tag{5}$$

worin

$$d_J\vartheta \equiv \sum_i X_i \, d J_i \tag{6}$$

auf der Änderung der „Ströme" (J_i) bei festen „Kräften" (X_i) beruht und

$$d_X\vartheta \equiv \sum_i J_i \, d X_i \tag{7}$$

sich auf die Änderung der „Kräfte" bei konstanten „Strömen" bezieht. Entsprechend können wir die Änderung der gesamten Entropieerzeugung nach Gl. (4) zerlegen:

$$d\Theta = d_J\Theta + d_X\Theta. \tag{8}$$

Unter der Voraussetzung, daß der Druck und eventuelle äußere Krafte zeitlich konstant sind und die Schwerpunktsgeschwindigkeit jedes Volumenelementes verschwindet — eine Voraussetzung, die in Strenge nur für den stationären Zustand zutrifft, aber bei zahlreichen irreversiblen Prozessen auch für nichtstationäre Zustände eine gute Näherung darstellt —, läßt sich folgender Satz beweisen:

Wenn an den Grenzflächen des Systems die Temperatur und die Konzentrationen der verschiedenen Stoffe zeitunabhängige Werte haben, so gilt stets:

$$\frac{\partial_X \Theta}{\partial t} \leq 0 \qquad (t = \text{Zeit}), \tag{9}$$

wobei sich das Gleichheitszeichen auf den stationären Endzustand bezieht.

Beim Ablauf der irreversiblen Prozesse im betrachteten System stellen sich also die generalisierten Kräfte so ein, daß der durch ihre Änderung bedingte Anteil der Entropieerzeugung stets abnimmt, bis der stationäre Zustand erreicht ist. Eine entsprechende generelle Aussage über $\partial_J \Theta / \partial t$ läßt sich nicht gewinnen. Dadurch wird auch eine allgemeine Vorzeichenaussage über $\partial\Theta/\partial t$ unmöglich.

Wir können aber eine zu (9) analoge Aussage über die gesamte Entropieerzeugung ableiten, wenn wir folgende einschränkende Voraussetzungen machen:

a) Die linearen phänomenologischen Ansätze mit den Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen sind gültig [Gln. (2) und (3) auf S. 412].

b) Die phänomenologischen Koeffizienten α_{ik} sind konstant.

Wie früher schon hervorgehoben, gilt die erste Voraussetzung in den meisten Fällen für Transportvorgänge, aber nur ausnahmsweise für chemische Reaktionen. Die zweite Voraussetzung schließlich ist auch bei vielen Transportphänomenen nicht erfüllt. Lassen wir aber die beiden genannten Voraussetzungen gelten, so folgt aus (2), (3), (6) und (7):

$$d_J\vartheta = d_X\vartheta.$$

Daraus ergibt sich mit (4) und (8):

$$d_J\Theta = d_X\Theta = \tfrac{1}{2}\, d\Theta$$

und mit (9):

$$\frac{\partial\Theta}{\partial t} \leq 0. \tag{10}$$

Der Satz vom Minimum der Entropieerzeugung im stationären Zustand gilt also unter den obigen sehr speziellen Bedingungen für offene kontinuierliche Systeme. Die analoge Aussage für den Knudsen-Effekt, die wir vorher kennenlernten, bezieht sich auf ein geschlossenes diskontinuierliches System, das aber in gewissem Sinne als ein Spezialfall eines offenen kontinuierlichen Systems angesehen werden kann.

Wenn die genannten Voraussetzungen nicht zutreffen, kann die gesamte Entropieerzeugung eines Systems während der Annäherung an einen stationären Zustand sowohl zu- als auch abnehmen. Für beide Fälle sind Beispiele durchgerechnet worden, insbesondere im Zusammenhang mit chemischen Reaktionen in offenen Systemen [9], [14].

Literatur

[1] Lecomte du Noüy: Human Destiny. New York 1947. — [2] Planck, M.: Wege zur physikalischen Erkenntnis, 4. Aufl. Leipzig 1944. — [3] Haase, R.: Thermodynamik der Mischphasen (mit einer Einführung in die Grundlagen der Thermodynamik). Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956. — [4] Weizsäcker, C. F. v.: Die Geschichte der Natur. Stuttgart 1948. — [5] Onsager, L.: Physic. Rev. **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931). — [6] Groot, S. R. de: Thermodynamics of Irreversible Processes. Amsterdam 1951. — [7] Haase, R.: Ergebn. exakt. Naturwiss. **26**, 56 (1952). — [8] Meixner, J.: Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Aachen 1954. — [9] Prigogine, I.: Étude thermodynamique des Phénomènes irréversibles. Paris u. Lüttich 1947. — Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes. Springfield, Ill. 1955. — [10] Donder, Th. de: L'Affinité (neu redigiert von P. van Rysselberghe). Paris 1936. — [11] Bertalanffy, L. v.: Biophysik des Fließgleichgewichts. Braunschweig 1953. — [12] Schrödinger, E.: What is Life? New York 1946. — [13] Glansdorff, P., u. I. Prigogine: Physica **20**, 773 (1954). — [14] Denbigh, K. G.: Trans. Faraday Soc. **48**, 389 (1952).

Aachen, Institut für Theoretische Hüttenkunde und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule

Eingegangen am 24. Juni 1957

Kurze Originalmitteilungen

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich

Anomale Dispersion niederfrequenter elektrischer Wellen

Anomale Dispersion der DK im akustischen Bereich scheint bei niedermolekularen Substanzen bisher noch nicht beobachtet worden zu sein. In den einschlägigen Handbüchern und Monographien[1],[2],[3]) sind keine Hinweise zu finden. Nach Eucken[4]) ist bei Frequenzen unterhalb $3 \cdot 10^6$ Hz außer bei sehr zähen Flüssigkeiten keine Dispersion zu erwarten. Daher soll im folgenden über einige Beobachtungen berichtet werden, welche bei DK-Messungen an dipol-dipollosen Gemischen gemacht wurden.

Die Meßapparatur wird an anderer Stelle beschrieben werden. Es sei hier nur erwähnt, daß mit einer Brückenanordnung Kapazitätsdifferenzmessungen ausgeführt wurden, welche gestatten, die DK mit einer Genauigkeit von etwa 10^{-4} anzugeben. Die Meßfrequenzen waren 10 und 14,5 kHz, also im Hörbereich. Die Temperatur wurde auf $\pm 0{,}01°$ C

konstant gehalten. Bei einem molaren Anteil von $c = 0{,}3005$ von n-Propanol in Kohlenstofftetrachlorid wurden folgende DK-Werte gefunden:

Tabelle 1

T (0° C)	ε (für 10 kHz)	ε (14,5 kHz)
22,09	4,397	4,329
29,40	4,242	4,177

Die Meßergebnisse zeigen deutlich das anomale Verhalten.

Bei Konzentrationen unterhalb $c = 0{,}20$ der Dipolkomponente wurde keine Dispersion beobachtet bzw. lag sie unter der Empfindlichkeitsgrenze. Die Ergebnisse bei $c = 0{,}3$ sind reproduzierbar. Messungen bei $c = 0{,}4$ ergaben noch größere DK- und Verlustwinkelwerte, also qualitativ ähnliches Verhalten.

Dieses Phänomen erscheint interessant, da die eine Komponente keinen permanenten Dipol besitzt, während bei der reinen Dipolkomponente nur im Wellenbereich von 3,1 bis 50 m bei 20° C Dispersion gefunden wurde[1),2),5)]. Beide Komponenten ebenso wie ihre Mischung können nicht zu den sehr zähen Flüssigkeiten gerechnet werden. Eine exakte Deutung dieser Erscheinung läßt sich zur Zeit noch nicht geben. Doch können einige Vermutungen ausgesprochen werden. Dispersion im Bereich so niedriger Frequenzen scheint bisher nur bei Hochpolymeren gefunden worden zu sein[6)]. Vielleicht darf man annehmen, daß die Wechselwirkung beider Molekelsorten so stark ist, daß außer der Assoziation der Dipolmolekeln eine Vernetzung mit den CCl_4-Molekeln stattfindet.

Dies scheint eine weitere Beobachtung zu bestätigen. Wird die Flüssigkeit mechanisch durchmischt, so beobachtet man eine Änderung der DK und des Verlustwinkels, wenn die Temperatur konstant gehalten wird. Unmittelbar nach dem Durchmischen haben DK und Verlustwinkel große Werte und ändern sich anfangs schnell, später langsamer; sie streben aber nicht größeren, sondern kleineren Werten zu. Nach 30 min ist der Vorgang noch nicht abgeklungen. Der Effekt ist reproduzierbar. Dem Effekt ist eine Störung überlagert, welche ihre Ursache in einer Unvollkommenheit des Meßkondensators hat. Die Absolutwerte der DK und des Verlustwinkels steigen nämlich nach den Wiederholungen an, was auf Wasseraufnahme des stark hygroskopischen Propanols zurückgeführt werden kann.

Vergleichende Messungen an Butanol-Kohlenstofftetrachloridgemischen bis zu $c = 0{,}3$ zeigten keine Dispersion. Nimmt man an, die Wasseraufnahme sei zum mindesten anfangs gering und der beobachtete Effekt sei durch Störung der Ordnungszustände allein zu erklären, dann ist die Erhöhung der DK durch Bewegung der Flüssigkeit nur durch Entstehen neuer Dipole zu erklären. Umgekehrt, bei Beruhigung der Flüssigkeit assoziieren sich die Dipole zu einer dipollosen Form. Eine Entscheidung darüber, ob das aufgenommene Wasser wesentlich ist für die beobachteten Effekte, konnte noch nicht getroffen werden, da die vorhandene Meßzelle den Anforderungen solcher Messungen nicht genügt. Sobald diese Schwierigkeiten behoben sind, wird darüber berichtet werden.

Physikalisches Institut der Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald

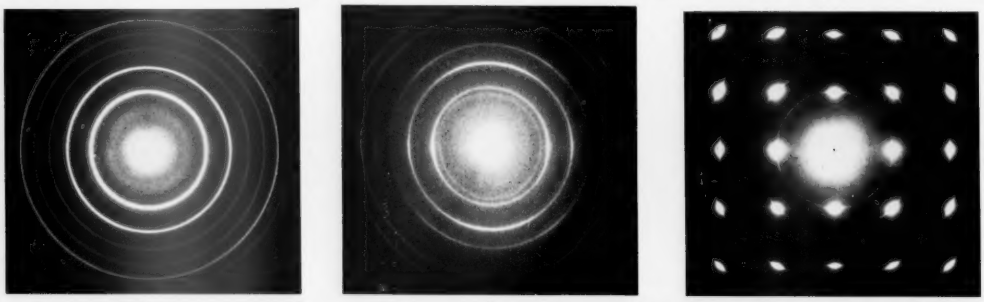
K. Rehfeld

Eingegangen am 27. Juni 1957

[1)] Romanoff, W.: Handbuch der Physik, Bd. XV, S. 491 ff. Berlin: Springer 1927. — [2)] Debye, P.: Polare Molekeln. Leipzig: Hirzel 1929. — [3)] Eucken, A.: Lehrbuch der chemischen Physik, 2. Aufl. Bd. II/2: Makrozustände der Materie. Leipzig: Becker & Erler 1944. — [4)] Eucken, A.: Handbuch der chemischen Physik, Bd. I, S. 270. Leipzig 1935. — [5)] Staude, H.: Physik.-Chem. Taschenbuch, Bd. II, S. 1490. Leipzig: Geest & Portig 1949. — [6)] Stuart, H. A.: Das Makromolekül in Lösung. S. 279 ff. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1952.

Zur Struktur von PbTe-Aufdampfschichten

Aufdampfschichten aus PbS, PbSe und PbTe finden als Photoleiter im ultraroten Spektralbereich Anwendung. Über Strukturuntersuchungen von PbS- und PbSe-Schichten mit Hilfe der Elektronenbeugung ist bereits eine ausführliche Arbeit von Elleman und Wilman[1),2)] erschienen. Über Elektronenbeugungsuntersuchungen an PbTe-Schichten berichteten kürzlich Feltynowski, Glass und Grelewicz[3)]. Diese Autoren fanden in ihren Beugungsdiagrammen nur die Ringe eines kubisch primitiven Gitters mit der Gitterkonstanten 3,21 Å, während die röntgenographischen Messungen an ihrem Ausgangsmaterial den flächenzentrierten NaCl-Typ mit 6,36 Å ergaben, und deuteten diese neue Struktur in PbTe-Schichten so, daß in den dünnen Schichten eine regellose Verteilung der Pb- und Te-Atome auf die einzelnen Gitterpunkte auftritt, wodurch diejenigen Ringe des NaCl-Typs ausgelöscht werden, deren Intensität durch die Differenz der Atomfaktoren gegeben ist. Für die NaCl-Struktur gilt ja bekanntlich:



a b c

Fig. 1a—c. a Elektronenbeugung (80 kV) an einer 300 Å dünnen PbTe-Aufdampfschicht auf Formvarunterlage unter senkrechter Durchstrahlung, b dieselbe Schicht unter 45° durchstrahlt und c Senkrechtdurchstrahlung einer auf NaCl aufgedampften PbTe-Schicht

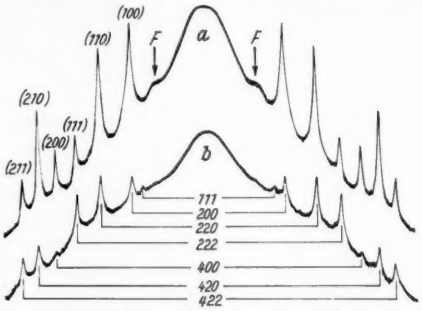


Fig. 2a u. b. Photometerregistrierungen der Aufnahmen aus Fig. 1a und b; a untersenkrechter Durchstrahlung, b unter 45° durchstrahlt. F ist ein diffuser Beugungsring der Formvarfolie. (In Klammern ist die Indizierung von Feltynowski u. Mitarb. angegeben)

$$F^2 = 0 \quad \text{für gemischte Indizes} \tag{1a}$$

$$F^2 = 16\,(f_{Pb} - f_{Te})^2 \quad \text{für ungerade Indizes} \tag{1b}$$

$$F^2 = 16\,(f_{Pb} + f_{Te})^2 \quad \text{für gerade Indizes.} \tag{1c}$$

Die Bedingung (1b) läßt z. B. den 111-Ring in Röntgenpulveraufnahmen des kompakten Materials sehr schwach erscheinen. In den Elektronenbeugungsdiagrammen (Fig. 1a) einer auf Formvar aufgedampften Schicht von etwa 300 Å Dicke fehlt dieser Reflex dagegen völlig und auch alle Reflexe mit ungeraden Indizes in Übereinstimmung mit dem Befund von Feltynowski u. Mitarb.

Bei der Aufdampfung von PbTe auf Steinsalzspaltflächen fanden wir eine sehr ausgeprägte Epitaxie bereits ohne Aufheizen der Kristallunterlage (Fig. 1c). Im Diagramm erkennt man die charakteristischen Flächengitterinterferenzen und nur noch sehr schwach Debye-Scherrer-Ringe. Diese gute Epitaxie läßt eine regellose Verteilung der Pb- und Te-Atome auf die Gitterplätze unwahrscheinlich erscheinen. Außerdem erkennt man auf der Originalaufnahme (wegen ihrer Schwäche in der Reproduktion nicht wiederzugeben) zwischen den starken Reflexen in Fig. 1c noch weitere schwache Punkte in den Mitten der durch die starken Reflexe gegebenen Quadrate. Diese Beobachtung spricht also dafür, daß unter Berücksichtigung obiger Intensitätsregeln doch eine NaCl-Struktur der PbTe-Schichten vorliegt mit der doppelten Gitterkonstanten, wie sie von FELTYNOWSKI u. Mitarb. angegeben ist.

Den Beweis hierfür liefern Elektroneninterferenzen, bei denen die Schicht um 45° gegen den Elektronenstrahl geneigt ist. Die Schrägaufnahme (Fig. 1b) läßt eine ausgesprochene Fasertextur erkennen. Die Auswertung der Intensitätsverteilung auf den Ringen ergibt, daß in den Schichten die 100-Ebene bevorzugt parallel zur Unterlage liegt. Das Entscheidende an dieser Aufnahme ist aber, daß der bei Senkrechteinfall fehlende 111-Reflex auftaucht. (Da dieser schwache Ring in der Reproduktion nicht deutlich genug zu erkennen ist, soll in Fig. 2 eine Registrierung der Aufnahmen Fig. 1a und 1b wiedergegeben werden. Die Registrierung von Fig. 1b erfolgte unter einem Azimut, bei dem die Intensität der 111- und 222-Ringe am stärksten war.) Man muß daher die Indizierung mit 111 beginnen. In Klammern sind bei der oberen Registrierkurve die von FELTYNOWSKI u. Mitarb. angegebenen Indizes vermerkt. Die Auswertung der Gitterkonstanten unserer Schichten ergab 6,50 Å (±0,02).

Diese Untersuchungen zeigen also, daß in den dünnen Aufdampfschichten aus PbTe keine Strukturanomalie vorliegt, sondern daß das Verschwinden der an sich schon schwachen Reflexe mit ungeraden Indizes bei senkrechter Elektronendurchstrahlung durch die Fasertextur der Schichten vorgetäuscht wird.

Physikalisches Institut der Universität, Münster i. Westf.

LUDWIG REIMER

Eingegangen am 26. Juni 1957

[1]) WILMAN, H.: Proc. Physic. Soc. **60**, 117 (1948). — [2]) ELLEMAN, A. J., u. H. WILMAN: Proc. Physic. Soc. **61**, 164 (1948). — [3]) FELTYNOWSKI, A., I. GLASS u. L. GRELEWICZ: Bull. Acad. Pol. Sci. **3**, 597 (1955). — Electron Microscopy, Proc. of the Stockholm Conference 1956, S. 352. Uppsala 1957.

Relations between Activity Coefficients and Crystal Radii of Alkali and Alkalinie Earth Metals with special Reference to Beryllium

During the course of studies on the ion exchange of beryllium it was necessary to find the value of the activity coefficient of beryllium ion, but no value was found in the literature. Therefore we estimated its value from the relation between the activity coefficient[1]) and ionic radius[2]) in the crystalline state. In Fig. 1 mean activity coefficients of alkali metals are plotted against their ionic radii using the data of alkali chlorides.

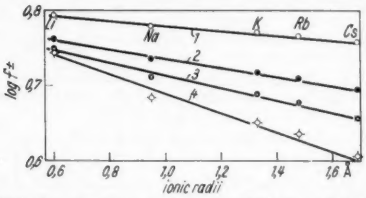


Fig. 1. Relations between activity coefficients and ionic radii of alkali metals. 1: 0·1 M; 2: 0·2 M; 3: 0·3 M; 4: 0·5 M

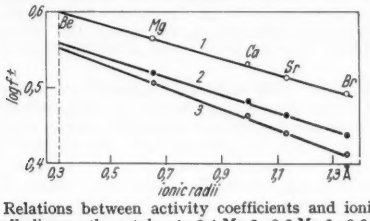


Fig. 2. Relations between activity coefficients and ionic radii of alkaline earth metals. 1: 0·1 M; 2 0·2 M; 3: 0·3 M

A linear relation is found to hold. In Fig. 2 a similar linear relation is found for the chlorides of alkaline earth metals. If this linear relation is extrapolated to the value of ionic radius of beryllium, 0·31 A, following values are estimated for its activity coefficient:

0·1 mole	0·60
0·2	0·56
0·3	0·55.

Similar linear relations hold for bromides, iodides and acetates of alkali metals, bromides, iodides, and nitrates of alkaline earth metals and halides of sodium.

Chemical Institute, Faculty of Science, Nagoya University, Chikusa, Nagoya, Japan

HITOSHI OHTAKI

Eingegangen am 25. Juni 1957

[1]) HARNED and OWEN: The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, p. 337 1950. — [2]) PAULING, L.: Nature of Chemical Bond, p. 346. 1941.

"Satellite-Electron" Theory of Ferromagnetism, Antiferromagnetism and Related Phenomena

The wave-mechanical theory has not yet succeeded in revealing the intrinsic electronic nature of ferromagnetism, antiferromagnetism and other anomalies associated with them. It may be fruitful to develop at first a speculative physical theory based on classical concepts. It is now accepted that the plane of the unpaired 3d electron-orbit in the transition metal ions is not free to rotate as its magnetic moment depends almost entirely upon the electron-spin. This fixed orbit must be somewhat outside the rest of the electron-cloud, as otherwise it would interfere with the free rotation of other electron-orbits which possess spherical symmetry. As such, the free 3d electron must be influenced by external forces to a much larger extent.

It is postulated that the electron-clouds of the surrounding ions exert an electrostatic repulsion on the fixed 3d electron-orbit in the vicinity of the bond-contacts. In the crystalline structures, the bond-contacts of the small transition metal cations are quite close to each other. Their local repulsions would tend to distort or dent the 3d orbit passing between them. This distortion-effect would increase with fall in temperature due to lattice contraction, and a stage would be reached (Curie point) when the orbit of one of the free 3d electrons in the cation becomes untenable. Consequently, this free electron would be partially ejected out of the cation into the surrounding annular space. The centripetal force of the parent cation remains acting on the escaping electron, as a result of which it forms either of the two "Satellite-orbits" shown in fig. 1a. The smaller "Latitudinal-satellite orbits" are responsible for ferromagnetism, while the bigger "Equatorial-satellite orbits" give rise to antiferromagnetism after coupling in pairs. During this electronic catastrophe, the free 3d electrons of all the cations present are not ejected out simultaneously, as the ejection of some of them relieves the strain on the rest. The number of cations with satellite-orbits would increase progressively with fall in temperature, corresponding to the observed second-order change. The formation of satellite-orbits must involve some energy charge, and would also affect the geometry of the structure. This would explain the anomalies in many other physical properties such as specific heat, thermal expansion, lattice parameters and density, observed at and below the Curie point. The satellite-electrons would fall back to their original 3d orbits in the parent cations when the lattice expands on heating. This would account for the reversibility of all these anomalies including the magnetic phenomena.

Magnetic properties of transition metal oxides are discussed in the light of these new concepts. In these structures, the cations are in the interstices between closepacked layers of O^{2-} ions. In some of these oxides such as FeO, MnO etc., the packing of the anions is expanded due to the bigger divalent cations in the interstices. If an equatorial cross-section through one of the cations in an octahedral hole is taken parallel to the (111) plane as shown in Fig. 1b, it would be seen that there is sufficient annular space to accommodate an equatorial-satellite orbit. In fact, even a bigger (tilted) elliptical satellite-orbit can be formed through this space and any two adjoining empty tetrahedral holes (1 and 2). Such satellite orbits of two neighbouring cations would couple with each other, resulting in a drop in the paramagnetic susceptibility

(antiferromagnetism). In α-Fe_2O_3, the packing of the anions, though not much expanded, is sufficiently distorted to allow an antiferromagnetic coupling. In those structures in which the deviations in the anion packing are not sufficient, the structure would get further distorted as a consequence of this coupling. In fact, all antiferromagnetics show this distortion to a greater or lesser extent.

However, in structures in which such antiferromagnetic coupling is not possible due to a closer packing of anions, the 3d electron escapes into a latitudinal-satellite orbit. This orbit is formed through the annular space around one of the

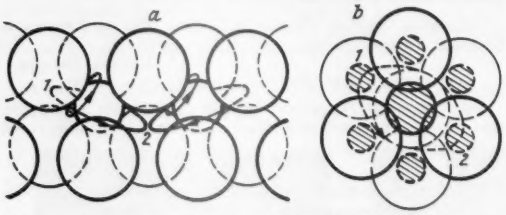


Fig. 1a and b. a Fe^{3+} ions in octahedral packing between two layers of O^{2-} ions, showing the proposed "Satellite-orbits responsible for ferromagnetism and antiferromagnetism". b Projection of one octahedral packing on (111) plane (i.e. as seen from the top). The hatched small circles represent the cross-section on an equatorial plane through the centre of the cation

bond-contacts, and it remains uncoupled. With the application of appropriate magnetic force, this electron can be deviated from one bond-contact to another through the common annular space between the adjoining bonds. This accounts for the permanent orientation of the atomic moments, WEISS's molecular field and other properties associated with magnetisation (ferromagnetism). The oxides with inverse spinel structures such as $Fe_3O_4 - Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ and magnesium ferrite $-Fe^{3+}[Mg^{2+}Fe^{3+}]O_4$, are ferromagnetic*). In these oxides only Fe^{3+} ions in octahedral holes are closely packed and form ferromagnetic satellite-orbits, while the Fe^{3+} ions in tetrahedral holes and Fe^{2+} ions in octahedral holes are less closely packed and form antiferromagnetic couplings (ferrimagnetism). Normal spinels are non-magnetic as the packing of octahedral sites is distorted by the bigger divalent cations in (smaller) tetrahedral holes. According to this new concept, ferromagnetism is a property of the individual paramagnetic ion which depends solely on its lattice environment. This accounts for extremely dilute ferromagnetic mixed crystals and alloys containing even less than 1 at. % of the magnetic ion (Mn in Cu). In ferromagnetics, the first crop of latitudinal-satellite orbits would be formed at random but their magnetic influence would orientate other such orbits formed subsequently in their neighbourhood. This explains the origin of magnetic domains and the parallel alignment of electron-spins.

C-34 National Chemical Laboratory, Colony, Poona 8 (India)

LAKHBIR SINGH

Eingegangen am 18. Juni 1957

*) Cations in parentheses are in octahedral holes while those which are outside are in tetrahedral holes.

Lithiumnickelfluorid, Li_2NiF_4, ein Fluorspinell

Untersuchungen über Struktur und magnetisches Verhalten von Alkalidoppelfluoriden des 2-wertigen Nickels führten im System $LiF - NiF_2$ zur Auffindung einer bisher unbekannten Lithiumverbindung, Li_2NiF_4. Sie läßt sich rein darstellen durch längeres Tempern eines stöchiometrischen Gemisches der beiden Fluoride bei 680° C oder durch Fluorierung von $Li_2[Ni(CN)_4]$ bei 20° C und anschließendes Erhitzen des hierbei zunächst erhaltenen höheren Fluorids im Vakuum. Li_2NiF_4 ist grünstichig gelb und in Wasser schlecht löslich. Oberhalb 700° C tritt Zerfall in LiF und NiF_2 ein.

Die Verbindung kristallisiert kubisch flächenzentriert mit $a = 8{,}313$ ÅE (= 8,297 kX). Mit 8 Li_2NiF_4 pro Zelle berechnet sich die Röntgendichte zu 3,434. Pyknometrisch wurde bei 21,5° C unter Oktan 3,47 gefunden. Aus den Intensitäten folgt eindeutig, daß kein normaler, sondern ein inverser Spinell $Li[NiLi]F_4$ mit Ni^{++} und der Hälfte der Li^+-Ionen auf den Oktaederplätzen vorliegt. Die beste Übereinstimmung mit den Intensitäten ergibt ein Parameter der F-Ionen $u = 0{,}381$, womit sich folgende Abstände berechnen: $Ni^{++} - F^-$ und $Li^+ - F^-$ (Oktaederlagen) 2,02 Å (im NiF_2 2,04 und 1,98 Å, im LiF 2,01 Å) und $Li^+ - F^-$ (Tetraederlagen) 1,88 Å (berechnet 1,88 Å mit univalenten Radien für KZ 4). Soweit wir der Literatur entnehmen konnten, ist diese Verbindung der erste Fluorspinell.

Im magnetischen Verhalten nimmt Li_2NiF_4 eine Sonderstellung unter den Alkalidoppelfluoriden des Ni^{++} ein. Während $KNiF_3$ und K_2NiF_4[1]) noch stärker antiferromagnetisch sind als NiF_2[2]) und die im verzerrten Perowskit-Gitter kristallisierende Natriumverbindung $NaNiF_3$ bei 77° K sogar ferromagnetisch wird, gehorcht Li_2NiF_4 in dem untersuchten Bereich von 77 bis 473° K dem Curieschen Gesetz. Das magnetische Moment ergibt sich zu $3{,}18 \pm 0{,}02$ BM, ein Wert, der auch bei anderen rein salzartigen Nickel II-Verbindungen gefunden worden ist.

Eine zum Ferromagnetismus oder Antiferromagnetismus führende Austauschwechselwirkung zwischen den Ni-Ionen bleibt bei der Lithiumverbindung aus, weil die Ni^{++}-Ionen zusammen mit Li^+-Ionen auf die 16-zählige Lage statistisch verteilt und dadurch „verdünnt" sind.

Die ausführliche Veröffentlichung der Ergebnisse wird in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie erscheinen.

Chemisches Institut der Universität, Anorganische Abteilung, Tübingen

W. RÜDORFF und J. KÄNDLER

Eingegangen am 27. Juni 1957

[1]) Eine eingehende Untersuchung über das magnetische Verhalten von K_2NiF_4 ist bei Prof. W. KLEMM (Münster) im Gange. (Privatmitteilung.) — [2]) KLEMM, W., u. P. HENKEL: Z. anorg. allg. Chem. **222**, 73 (1935).

Eine neue Methode zur Untersuchung der Aufarbeitung mariner Schotter

I. Einleitung. Durch die Arbeiten von TRICART[1]) hat die Schotteranalyse von CAILLEUX während der letzten Jahre für die Lösung geomorphologischer Fragen sehr an Bedeutung gewonnen. Nach TRICART wird aus einer Ablagerung eine Schottermenge entnommen, deren einzelne Gerölle gleichmäßig aus allen vorkommenden Größenklassen ausgewählt werden. Als Abrundungsindex ist definiert

$$i = 2r/L.$$

r Radius des Kreises, der in die kleinste Krümmung der Hauptebene paßt, L Länge der größten Achse in der Hauptebene. Die Hauptebene ist bestimmt durch 1. größte Längsachse des Steines, 2. größte Querachse senkrecht auf dieser Längsachse. Von der Summe der Abrun-

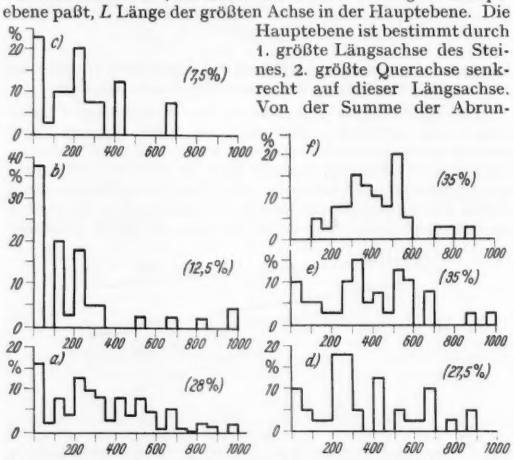


Fig. 1 a—f. Morphogramm mariner Schotter bei Quiberville. a Gesamtmenge. b—f Morphogramme verschiedener Größenklassen. Durchmesser: b 1 cm, c 1—2 cm, d 2—4 cm, e 4—6 cm, f 6—12 cm. Die in Klammern stehenden Zahlen geben den Anteil stark zugerundeter Steine der betreffenden Größenklasse (in %) an

dungsindizes der entnommenen Schottermenge wird eine graphische Darstellung erstellt, bei der in einem Koordinatenkreuz als Abszissen die Abrundungsindizes, immer in Gruppen von 50 zu 50, und als Ordinaten die prozentualen Anteile der einzelnen Abrundungsklassen abgetragen werden. Durch Vergleich vieler graphischer Darstellungen konnte TRICART nach dem Aussehen eines neuen „Morphogramms", wie er diese Zeichnungen benennt, Aussagen über die Herkunft der

Schotter machen und entscheiden, ob sie z. B. glazialer, mariner oder fluviatiler Bearbeitung unterlegen haben.

HÖVERMANN und POSER[2]) haben diese Arbeiten TRICARTS durch die Einführung ihrer „Historiogramme" erweitert. Durch Analysieren bestimmter Schotter, vom Beginne ihrer Abwitterung vom Felshang über den Hangfuß und den Eintritt in einen Bach bis zur einige km talabwärts gelegenen Schotterbank im fließenden Gewässer konnten in den Morphogrammen verschiedene Phasen der Bearbeitung erfaßt werden. Es wurde der prozentuale Anteil einzelner Indexklassen von Lagerstätte zu Lagerstätte in einem besonderen Diagramm, dem „Historiogramm" dargestellt. Dieses ergab einen Einblick in den Verlauf des Aufarbeitungsprozesses von Schottern, die ihre Formung auf einem *räumlich zu verfolgenden Wege* erhalten, wie z. B. eben im Flußbett transportiertes Material.

II. Eine neue Methode zur Schotteranalyse. Für Schottermaterial, dessen Aufarbeitung nicht längs eines fluviatilen Transportweges zu verfolgen ist, wie z. B. an mariner Lagerstätte, wird hier vom Verfasser eine weitere Ergänzung zur morphologischen Schotteranalyse beschrieben.

1. Von dem Schottermaterial einer marinen Lagerstätte wurde eine Analyse durchgeführt und das Morphogramm gezeichnet (Fig. 1a). Im vorliegenden Falle handelt es sich um Material von der Strandplatte vom Fuße des Kliffs bei Quiberville nahe Dieppe. Es besteht zum größten Teil aus Feuerstein und zum kleineren Teil aus Kreide. Beide Gesteinskomponenten werden unmittelbar vom Kreidekliff geliefert. Das Morphogramm zeigt im ganzen die Charakteristika mariner Bearbeitung: Die Menge der sehr stark zugerundeten Schotter (Indexwert > 500) ist beachtlich und beträgt 28% (im allgemeinen bei marinen Schottern 10 bis 20%). Das Maximum liegt bei der Klasse 0 bis 50, was auf eine häufige Zerbrechung während der Aufarbeitung hindeutet. Das zweite Maximum liegt bei der Klasse 200 bis 250 und entspricht dem allgemeinen Bild marin-bearbeiteter Schotter.

2. Die zur Untersuchung entnommene Schottermenge, insgesamt 500 Steine, wurde nach Größenklassen aussortiert in die Gruppen vom Durchmesser: ∅ um 1, 1 bis 2, 2 bis 4, 4 bis 6 und 6 bis 12 cm. Größere Gerölle als von 12 cm Durchmesser kamen nur sehr selten vor.

3. Von den je 100 Geröllen der einzelnen Größenklassen wurde je ein Morphogramm hergestellt und wie in Fig. 1 als 1b bis 1f angeordnet.

4. Vergleichende Betrachtung: a) Die Lage des Maximums wandert mit abnehmender Größenklasse vom Wert 500 bis 550 bei 1f über 300 bis 350 bei 1e und 200 bis 300 zum Wert 0 bis 50 bei 1b. — b) Die Summe stark zugerundeter Steine (über Indexwert 500) wird mit abnehmender Größenklasse viel geringer und verkleinert sich von 35% bei 1f und 1e auf 27,5% bei 1d, auf 7,5% bei 1c und 12,5% bei 1b.

5. *Ergebnis.* Da durch Feldbeobachtung festgestellt werden konnte, daß die vom Kliff bei den Abtragungsvorgängen gelieferten Schotterstücke in den allermeisten Fällen größer als 6 cm im Durchmesser waren, müssen sie im Verlaufe ihrer Aufarbeitung und Zerkleinerung also im allgemeinen die dargestellten Größenklassen abwärts durchlaufen, bis sie zur Zergrusung gelangt sind.

Das bedeutet in diesem Fall: Anfallendes Material wird durch die marine Bearbeitung schnell stark zugerundet. Bei fortschreitender Zerkleinerung der Gerölle durch Abrieb überwiegt in den kleineren Größenklassen der Vorgang des Zerbrechens mehr und mehr vor dem der Zurundung.

Der hohe prozentuale Anteil von Schottern der Indexgruppe 0 bis 50 im Morphogramm der Gesamtmenge ist ausschließlich auf die wenig zugerundeten und häufig frisch zerbrochenen Gerölle der Größenklasse der Durchmesser um 1 cm und von 1 bis 2 cm zurückzuführen.

Zusammenfassend ist zu sagen: Werden Morphogramme der einzelnen Größenklassen hergestellt, so läßt der Vergleich Schlüsse über den Aufarbeitungsvorgang mariner Schotter an primärer Lagerstätte zu.

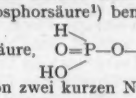
Hamburg, Institut für Geographie und Wirtschaftsgeographie der Universität

H. G. GIERLOFF-EMDEN

Eingegangen am 12. Juni 1957

[1]) TRICART, I., u. E. SCHAEFFER: Rev. Geomorph. Dynamique **1950**, Nr 4, 151. — [2]) HÖVERMANN, J., u. H. POSER: Proceedings of the 3. Internat. Congr. of Sedimentology, Groningen 1951.

Darstellung von Phosphorigphosphaten

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über die Zersetzung der Unterphosphorsäure[1]) benötigten wir Salze der Phosphorigphosphorsäure,  . Ihre Darstellung ist, abgesehen von zwei kurzen Notizen[2]),[3]), in der Literatur bisher nicht beschrieben. Es gelang uns, auf vier verschiedenen Wegen in einfacher Weise chromatographisch und analytisch reines Phosphorigphosphat darzustellen. Diese Wege unterscheiden sich nur in den Ausgangssubstanzen.

1. Erhitzen eines Gemisches von Dinatriumhydrogenphosphat, $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$, mit der äquivalenten Menge Mononatriumhydrogenphosphit, $NaH_2PO_3 \cdot 2{,}5\,H_2O$, auf 180° C bis zur Gewichtskonstanz. Dabei sollte nach der Gleichung:

$$Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O + NaH_2PO_3 \cdot 2{,}5\,H_2O = Na_3(HP_2O_6) + 15{,}5\,H_2O$$

Natriumphosphorigphosphat gebildet werden. Das erhaltene Produkt wurde gepulvert und unter Eiskühlung in Wasser gelöst. Die chromatographische Untersuchung ergab folgende in der Lösung enthaltene Anionen: Phosphit, wenig Phosphat, Pyrophosphit, Pyrophosphat und Phosphorigphosphat.

2. Umsetzung von Phosphortrichlorid mit Phosphorsäure nach:

$$PCl_3 + 2\,H_2O + H_3PO_4 = H_3(HP_2O_6) + 3\,HCl.$$

Phosphorsäure (84%, Merck p.a.), mit der berechneten Menge Wasser verdünnt, wurde unter Kühlung und starkem Rühren in die der Gleichung entsprechende Menge PCl_3 eingetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde auf 40 bis 50° C erwärmt, bis praktisch kein HCl mehr entwich; letzte HCl-Reste wurden durch Absaugen im Vakuum entfernt. Die so erhaltene sirupöse Flüssigkeit wurde durch tropfenweise Zugabe in eine Aufschlämmung von $NaHCO_3$ in Wasser unter Eiskühlung und Rühren gelöst; dabei darf die Lösung nie sauer werden. Es lagen folgende Anionen in ihr vor: Phosphit, wenig Phosphat, Pyrophosphat und Phosphorigphosphat.

3. Im Anschluß an THILO[3]) aus PCl_3, H_3PO_3 und H_3PO_4. Die benötigte wasserfreie Phosphorsäure stellten wir nach SIMON[4]) dar. Sie enthielt, wie das Chromatogramm zeigte, erhebliche Mengen an Pyrophosphorsäure. In dem Reaktionsprodukt fanden wir die Anionen: Phosphit, Phosphat, Pyrophosphit, Pyrophosphat und Phosphorigphosphat.

4. Umsetzung von Natriumpyrophosphit, $Na_2H_2P_2O_5$, mit Dinatriumhydrogenphosphat, $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$, in äquivalenten Mengen:

$$Na_2H_2P_2O_5 + Na_2HPO_4 = Na_3(HP_2O_6) + NaH_2PO_3.$$

Nach BLASER[2]) soll diese Umanhydrisierung in wäßriger Lösung quantitativ verlaufen. Nach unseren Befunden ist dies nicht der Fall. Lösten wir die Substanzen in der Kälte, so ließen sich in der Lösung zunächst nur Pyrophosphit und Phosphat feststellen. Erst allmählich setzte die Reaktion ein und kam beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur nach ungefähr einer Woche zum Stillstand. Es fanden sich dann in der Lösung: Pyrophosphit, Phosphit, Phosphat und Phosphorigphosphat. Durch Jodtitration nach WOLF und JUNG[5]), wobei, wie wir feststellten, Phosphorigphosphat nicht reagiert, waren 33,1% des eingesetzten dreiwertigen Phosphors zu fassen; dieser Anteil lag also als Phosphit vor.

Die nach 1. bis 4. erhaltenen neutralen oder schwach alkalischen Lösungen wurden unter Eiskühlung und gutem Rühren tropfenweise mit Äthanol oder Aceton versetzt. Dabei fielen Natriumphosphat und, wenn zugegen, Natriumpyrophosphat kristallin aus. Schließlich trat keine kristalline Fällung mehr auf. Bei der weiteren Zugabe von Äthanol (Aceton) begann sich eine zweite Phase als ölige Flüssigkeit abzuscheiden; diese wurde im Scheidetrichter scharf abgezogen. Es wurde so lange Äthanol (Aceton) zugesetzt, bis sich kaum noch Öl abschied. Die ölige Flüssigkeit wird zweckmäßig eine Nacht im Eisschrank aufbewahrt, da sich mitunter noch ein geringer Rest der kristallinen Fraktionen abschied. Sie enthält fast reines Phosphorigphosphat. Durch Wiederauflösen in wenig Wasser und erneute Fällungen läßt sich eine weitere Reinigung erzielen. Die restliche Lösung enthält nur noch Phosphit, Pyrophosphit und sehr wenig Phosphorigphosphat.

Die chromatographische Untersuchung des Phosphorigphosphates ergab mit ammoniakalischem Lösungsmittel nach THILO[3]) folgende R_f- bzw. P_k-Werte: $R_f = 0{,}49$ bis 0,50,

$P_A \sim 110$. Es liegt im Chromatogramm fast an derselben Stelle wie Phosphit, zeigt jedoch die gleiche graue Farbe wie das Monophosphat, auf die schon THILO[6]) hinwies. Mit Phosphit zusammen erhält man einen einzigen Fleck, dessen oberer Saum vom Phosphit hellblau gefärbt ist. Im Chromatogramm mit saurem Lösungsmittel nach THILO[6]) erfolgt Totalhydrolyse, und es treten nur Phosphit und Phosphat auf.

Die ramanspektrographische Untersuchung der nach vorstehender Vorschrift erhaltenen, vom Alkohol durch Evakuierung befreiten $Na_3(HP_2O_6)$-Lösung ergab folgende Frequenzen:

345 (3), 504 (2), 597 (2), 704 (3), 916 (2), 1024 (4), 1086 (6), 1225 (2), 1331 (0), 1380 (1), 1655 (0), 1748 (1), 1868 (1), 2025 (4) (Hg ?), 2098 (4).

Von der Lösung des Natriumphosphorigphosphats ausgehend, lassen sich andere Salze dieser Säure erhalten. Zweckmäßig benutzt man die Salze schwacher Säuren, z. B. Acetate. Für das Bariumsalz, $Ba_3(HP_2O_6)_2$, fanden wir das Atomverhältnis:

$$Ba : P\ (gesamt) : P\ (III) = 3{,}04 : 4{,}00 : 1{,}97.$$

Bei der Untersuchung der Zersetzungsprodukte der Unterphosphorsäure stellten wir fest, daß sich unter ihnen die Phosphorigphosphorsäure befindet. Eine ausführliche Mitteilung erscheint an anderer Stelle.

Hamburg, Chemisches Staatsinstitut, Universität

H. REMY und H. FALIUS

Eingegangen am 25. Juni 1957

[1]) REMY, H., u. H. FALIUS: Naturwiss. **43**, 177 (1956). — [2]) BLASER, B.: Angew. Chem. **67**, 409 (1955). — [3]) THILO, E., u. D. HEINZ: Z. anorg. allg. Chem. **281**, 303 (1955). — [4]) SIMON, A., u. F. FEHÉR: Z. anorg. allg. Chem. **230**, 289 (1937). — [5]) WOLF, L., u. W. JUNG: Z. anorg. allg. Chem. **201**, 337 (1931). — [6]) GRUNZE, H., u. E. THILO: Papierchromatographie der kondensierten Phosphate. Sitzgsber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. allg. Naturwiss. **5** (1953).

Separation of Niobium and Tantalum with Cupferron

The reagent, Cupferron, introduced by BAUDISCH[1]) for the quantitative precipitation of iron, vanadium, zirconium, titanium, tin, niobium, tantalum, uranium (IV) and presumably hafnium in strong acid solution was found to precipitate titanium completely even from a faintly ammoniacal solution or from a solution buffered with ammonium acetate and acetic acid and thus helped in the separation of titanium from quite a large number of elements masked by EDTA[2]) (di-sodium salt of ethylene diamine tetra acetic acid).

An attempt at the separation of niobium and tantalum by cupferron, reported herein, shows that at a p_H between 4·5 and 5·5 niobium is completely precipitated while tantalum remains in solution, when the ratio of Nb:Ta is 1:2. Higher amounts of tantalum than the mentioned ratio tend to keep the niobium in solution. Limited success is achieved however with magnesia mixture as a coagulating agent. But most satisfactory separation of niobium and tantalum from each other, attempted up to a ratio of 30:1 and 1:30, is effected

Table 1. *Separation of niobium and tantalum*

Taken (mg.)	Nb_2O_5	9.6	40.0	150.0	4.0	20.0
	Ta_2O_5	48.0	5.0	5.0	120.0	5.0
Found (mg.)	Nb_2O_5	9.8	40.2	149.8	4.1	20.1
	Ta_2O_5	—	—	5.2	119.9	4.9

with Sn^{+2} or Sn^{+4} as a co-precipitating agent (cf. Table 1) and under that condition niobium can also be separated with EDTA from almost all of the ions except U, Be, Ti and PO_4^{-3}.

A study on the effect of titanium for the separation of niobium and tantalum reveals that with or without EDTA titanium is completely precipitated with niobium and the complete precipitation of niobium in presence of titanium is only effective when the Nb:Ta ratio is about 1:1·5. Excess of titanium again helps the precipitation of tantalum which of course can be removed by double precipitation.

Thus titanium is effective as a co-precipitating agent only when the niobium of steel is to be estimated and where the percentage of tantalum is much less. Iron and other tervalent elements when present in 100 fold excess to niobium require double precipitation.

The niobium content from some artificial mixtures of composition same as that of niobium-steel has been satisfactorily determined. The results of the analysis and the details of the work will be published elsewhere.

Jadavpur University, Calcutta-32 (India)

A. K. MAJUMDAR and J. B. RAY CHOWDHURY

Eingegangen am 6. Juli 1957

[1]) BAUDISCH, O.: Chemiker-Ztg **33**, 1298 (1909). — [2]) MAJUMDAR, A. K., and J. B. RAY CHOWDHURY: Anal. chim. Acta **15**, 105 (1956).

Stability of Bis-Arene Iron π-Complexes *)

There has appeared recently a paper by E. O. FISCHER and R. BÖTTCHER[1]) in which the instability of bis-benzene-iron (II) in comparison with the stability of bis-mesitylene-iron (II) is presented as important chemical evidence for the dependence of the stability of these and other aromatic π-complexes on a three-fold symmetry („Dreiersymmetrie") in the aromatic ligands. This hypothesis and the experimental evidence for it appeared to us unconvincing. Consequently, in the course of our continuing work with the π-complexes of the transition metals[2]) the following series of bis-arene iron complexes have been prepared and subjected to comparative stability tests of a qualitative nature: bis-benzene-, bis-toluene-, bis-o-, m-, p-xylene-, bis-mesitylene-, bis-durene-, and bis-hexamethylbenzene-iron (II). Acetone solutions of these cations (0.001 M) were treated with an acetone solution of potassium thiocyanate (0.004 M) and with aqueous solutions of potassium ferrocyanide and potassium ferricyanide (0.002 M). The data are presented in Table 1.

Table 1. *Time (min.) required to form $Fe(CNS)_3$ and $KFe[Fe(CN)_6]$*

π-Complex	Red $Fe(CNS)_3$ from KCNS	Blue $KFe[Fe(CN)_6]$ from	
		$K_4Fe(CN)_6$	$K_3Fe(CN)_6$
$[C_6H_6]_2Fe$	15	0	0
$[C_6H_5CH_3]_2Fe$	30	10	20
[o-, m-, p-$C_6H_4(CH_3)_2]_2Fe$	120	20	40
[1,3,5-$C_6H_3(CH_3)_3]_2Fe$.	120	40	60
[1,2,4,5-$C_6H_2(CH_3)_4]_2Fe$.	24 hrs. [a])	300	24 hrs. [c])
$[C_6(CH_3)_6]_2Fe$	24 hrs. [b])	24 hrs. [c])	24 hrs. [c])

a) red-pink; b) pink; c) no color change.

These results support the conclusion that 1. there is no experimental basis for the "Dreiersymmetrie" structural hypothesis in the iron π-complexes, 2. the decomposition of the iron complexes in acetone and water involve oxidation-reduction processes, and 3. the relative instabilities of the complexes depend at least in part upon the steric inhibition of approach of the attacking reagent to the complexed iron (II), being weakest in the first member of this series and the most effective in the last. The third conclusion is undoubtedly an oversimplification since the increasing stabilities of the series very probably are intimately related to additive inductive effects of the methyl groups and consequent strengthening of the aromatic π-bonding to iron.

Central Research Laboratories, Monsanto Chemical Company, Dayton 7, Ohio (USA)

M. TSUTSUI and H. H. ZEISS

Eingegangen am 2. Juli 1957

*) Paper III: π-Complexes of the Transition Metals.

[1]) Chem. Ber. **89**, 2397 (1956). The criterion of instability in this report was based upon success in the isolation of the complex in the latter case and failure in the first. — [2]) Paper I, Zeiss, H. H., and M. TSUTSUI: J. Amer. Chem. Soc. **79**, 0000 (1957); Paper II, ZEISS, H., and W. HERWIG: Liebigs Ann. Chem. **606**, 000 (1957).

Papierchromatographie von Phosphatiden

Im Rahmen von Untersuchungen über den Lipidgehalt von Viren war es notwendig, die qualitative Zusammensetzung geringer Phosphatidmengen zu bestimmen. Es war naheliegend, dies mit Hilfe der Papierchromatographie zu versuchen. Zwar haben bereits verschiedene Autoren über die papierchromatographische Trennung von Phosphatidgemischen berichtet [Literatur bei [1])]; die mit diesen Methoden erzielten Resultate waren für unsere Zwecke jedoch nicht ausreichend, und es wurde deshalb versucht, durch Variation des Lösungsmittelsystems und der Papierart eine bessere Auftrennung dieser Substanzen zu erhalten.

Bei der Untersuchung der sehr zahlreichen Lösungsmittelkombinationen wurde die Arbeit erleichtert durch die Verwendung von kleinen Glaszylindern (Durchmesser 10 cm, Höhe 10 cm), in die eine dünne Schicht Lösungsmittel eingefüllt und der zylinderförmig zusammengeheftete Papierbogen hineingestellt wurde. Die Entwicklung war nach 8 bis 20 min beendet. Auf diese Weise konnten in relativ kurzer Zeit mehr als 1000 verschiedene Kombinationen von Lösungsmitteln unter Verwendung der Papiersorten 2043b Mgl, 2043b hy, 2043b acetyliert und 2045b Mgl (Schleicher und Schüll) untersucht werden. Geeignet erscheinende Entwicklersysteme wurden ohne Schwierigkeiten in die üblichen papierchromatographischen Dimensionen übertragen. Es war dabei lediglich notwendig, daß die Chromatographiekammern bei konstanter Temperatur und völliger Sättigung mit den Lösungsmitteldämpfen gehalten werden. Bei Nichtbeachtung tritt leicht Schwanzbildung und unregelmäßige Wanderung der einzelnen Komponenten auf. Ebenso ist es ratsam, die Chromatographie in einem verdunkelten Raum durchzuführen, da sonst leicht sog. „Verdorbenheitsreaktionen" auftreten können[4]), die eine einwandfreie Identifizierung der Acetalphosphatide unmöglich machen. Da für Phosphorlipide keine spezifischen Nachweisreaktionen bekannt sind, wurden an parallel laufenden Chromatogrammen die folgenden Bestandteile nachgewiesen[2]) (Tabelle 1): Aminogruppen mit Ninhydrin, Cholin mittels Dipikrylamin und mit Phosphomolybdänsäure, Acetalphosphatide mit Sublimat-fuchsinschwefliger Säure, ungesättigte Fettsäuren und -aldehyde durch Einwirkung von

Tabelle 1. *R_f-Werte gereinigter Lipidpräparate und Nachweisreaktionen*

Nr.	Substanz	Entwicklergemisch A	Entwicklergemisch B	Ninhydrin	Dipik.[a])	Rhod. B[b])	OsO_4	Subl. S.[c])
1	Gangliosid I	0,00	0,03	–	–	+	(+)	–
2	Gangliosid II	0,00	0,08	–	–	+	(+)	–
3	Cerebrosid I	0,07	0,26	–	–	+	(+)	–
4	Cerebrosid II	0,09	0,29	–	–	+	(+)	–
5	Cerebrosid III	0,41	0,64	–	–	+	(+)	–
6	Cerebrosid IV	0,53	0,71	–	–	+	(+)	–
7	Serinkephalin	0,43	0,21	+	–	+	+	–
8	Colaminkephalin	0,57	0,37	+	–	+	+	–
9	Acetalphosphatid I	0,57	0,37	+	–	+	+	+
10	Acetalphosphatid II	0,81	0,60	+	–	+	+	+
11	Sphingomyelin	0,63	0,27	–	+	+	+	–
12	Lecithin	0,70	0,32	–	+	–	+	–
	Cholesterin	> 0,90	> 0,90	–	–	–	–	–
	höhere Fettsäuren (> C_{10})	> 0,90	> 0,90	–	–	+	–	–

a) Dipikrylamin; b) Rhodamin B; c) Sublimat-fuchsin-schwefelige Säure.

Osmiumsäuredämpfen, höhere Fettsäuren und Neutralfette durch Anfärben mit Rhodamin B und Phosphor mit dem Zinzadze-Reagens[3]).

Unter Verwendung der Papiersorten 2043b Mgl und 2045b Mgl ergaben die folgenden Systeme eine sehr gute Differenzierung der Phosphatidkomponenten: A: Diisobutylketon - Methylisobutylketon - Methyläthylketon - Chloroform - Ameisensäure (98%ig)-Wasser (30:26:20:110:30:3) und B: Tetrahydrofuran (peroxydfrei!)-Diisobutylketon-Wasser (45:5:6). Beide Systeme lassen Neutralfette, Steroide und freie Fettsäuren mit R_f-Werten über 0,90 aufsteigen, während die übrigen Substanzen gut verteilt gefunden werden (Tabelle 1) *). Da Acetalphosphatide in saurem Milieu leicht hydrolisiert werden, ist es vorteilhaft, zu ihrer Identifizierung System B anzuwenden.

Über die Untersuchung des Lipoidanteils von Influenzavirus, die mit dieser Methode durchgeführt wurde, wird an anderer Stelle berichtet werden.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Bundesforschungsanstalt für Viruskrankheiten der Tiere, Tübingen a. N.

O. Armbruster und U. Beiss

Eingegangen am 1. Juli 1957

*) Wir danken Herrn Professor Dr. Klenk für die freundliche Überlassung von Lecithin, Sphingomyelin, Serinkephalin, Colaminkephalin, Acetalphosphatiden, Cerebrosiden und Gangliosiden.

[1]) Rouser, G., G. V. Marinetti, R. F. Witter, J. F. Berry u. E. Stotz: J. of Biol. Chem. **223**, 485 (1956). — [2]) Bloch, R. J., E. L. Durrum u. G. Zweig: A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis. New York: Academic Press Inc., Publishers 1955. — [3]) Kanngiesser, W.: Z. physiol. Chem. **291**, 247 (1952). — [4]) Thiele, O. W., u. H. Bergmann: Z. physiol. Chem. **306**, 185 (1957). — [5]) Lea, C. H., D. N. Rhodes u. R. D. Stoll: Biochemic. J. **60**, 353 (1955).

Anwendung der Papierchromatographie (in Elektrolytlösungen und in Wasser) beim Studium der Struktur und bei der Verfolgung der Reaktionsmechanismen der Heteropolysäuren. I. Phospho- und Silicomolybdänsäure

Wegen der praktischen und theoretischen Bedeutung der Heteropolyverbindungen ist die Klarlegung einer Reihe von Fragen notwendig, die oft unklar, widersprüchig oder unsystematisch studiert worden sind. Eines der viel umstrittenen Probleme ist der Kondensationsgrad des Molybdäns (bzw. des Wolframs usw.) in den Heteropolysäuren der gesättigten Grenztypen 1 R : 12 Me (R = P, Si usw., Me = Mo, W usw.). In den bisher existierenden Formulierungen kann der Kondensationsgrad des Molybdäns (bzw. des Wolframs) verschieden sein, und zwar von MeO_3 nach P. Pfeiffer (1918): $[R^nO_6(MeO_3)_{12}]H_{12-n}$ bis zu $Me_{12}O_{46}$, nach Sceroggie und Clark (1929): $[R^n(Me_{12}O_{43})]H_{12+(8-n)}$). In den anderen Formulierungen von Kapustinski-Sidlovski (1955), Miolatti-Rosenheim (1908), I. F. Keggin (1934), G. Jander u. Mitarb. (1935), L. Pauling (1929) usw. liegt der Kondensationsgrad des Molybdäns (bzw. des Wolframs) zwischen diesen zwei Extremen oder ist ihnen gleich.

Zum Zwecke einer diesbezüglichen Klarlegung wurde ein papierchromatographisches Studium in Elektrolytlösungen und im Wasser unternommen. Es wurden die Phospho- und Silicomolybdänsäure studiert, und die Phospho- und Silicowolframsäure werden jetzt studiert. Einzelheiten über die Papierchromatographie in Elektrolytlösungen und in Wasser werden in einer besonderen Note gegeben.

Unsere Arbeit besteht aus fünf Teilen: im ersten Teil wurde das Verhalten der verschiedenen kondensierten Formen von Molybdän studiert, und zwar wurde mit Na_2MoO_4 (p_H = 8,5 bis 0,2) angefangen. Vergleichsweise wurden auch die Verbindungen CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$ und $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ studiert, Verbindungen mit in festem Zustand gut bekannter Struktur. Im zweiten Teil wurde die Bildung der Heteropolysäuren aus den Komponenten studiert, angefangen mit den Verhältnissen (1 R : 1 Me) → (1 R : 12 Me), und zwar jedes Verhältnis im p_H-Bereich 8,5 bis 0,2. Im dritten Teil wurde die Zersetzung der Isopolymolybdänsäure (p_H = 2,1), der Phosphomolybdänsäure (p_H = 1,7), der Silicomolybdänsäure (p_H = 1,7), die fertig synthetisiert waren, mit KOH und $Ba(OH)_2$ studiert. Im vierten Teil wurden die bei der Zersetzung der Isopolyymolybdänsäure, der Phospho- und Silicomolybdänsäure mit KOH und $Ba(OH)_2$ erhaltenen Niederschläge analysiert und chromatographiert.

Im fünften Teil wurde verfolgt: a) Die Beständigkeit der Heteropolysäuren, die durch Mischung ihrer Komponenten erhalten wurden, und die der fertig vorliegenden Säuren. b) Die Beständigkeit der Iso- und Heteropolysäuren in Abhängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration (p_H = 0,3 bis 4).

Von den erhaltenen Ergebnissen wollen wir die bedeutendsten erwähnen. 1. Die Papierchromatographie in Elektrolytlösungen und in Wasser ist für das Strukturstudium und für die Verfolgung der Reaktionsmechanismen der Heteropolyverbindungen besonders geeignet. In diesem Sinne hat die Papierchromatographie in Elektrolytlösungen und Wasser Vorteile im Vergleich zur Papierchromatographie in organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittel-Gemischen. — 2. Die Papierchromatographie in Elektrolytlösungen gibt uns ein Zwischenbild der Struktur der Heteropolyverbindungen in festem Zustand und in der Lösung. — 3. Das Studium der Papierchromatographie in Elektrolytlösungen verschiedener Konzentrationen und im Wasser erlaubt uns das Scheiden verschieden kondensierter Formen in Zusammenhang mit ihrer Stabilität. So z. B. wird sehr deutlich die größere Stabilität des Dodekamolybdates (p_H = 1,25) verglichen mit dem Hexamolybdat (p_H = 3,8), der Silicomolybdänsäure (p_H = 1,7) verglichen mit der Phosphomolybdänsäure (p_H = 1,7) bemerkt. — 4. Aus der qualitativen und quantitativen Deutung der erhaltenen Chromatogramme aus frischen und älteren Lösungen können wir den Schluß ziehen, daß für die Bildung der Heteropolyverbindungen vom gesättigten Grenztyp (1 R : 12 Me) die Vorbildung einer kondensierten Form des Molybdäns notwendig ist (wenigstens Hexamolybdat). — 5. Außer dem Bestehen der Heteropolyverbindungen vom Grenztyp (1 R : 12 Me) werden auch die Heteropolyverbindungen entsprechend den Verhältnissen (1 R : 3 Me), (1 R : 6 M)

und (1 R : 9 Me) besonders hervorgehoben. — 6. Aus dem lichtkolorimetrischen und spektrophotometrischen Studium der Struktur der Heteropolyverbindungen ist bekannt, daß diese sich im Laufe der Zeit ändern. Das papierchromatographische Studium bestätigt dieses Ergebnis. — 7. Das papierchromatographische Studium in Elektrolytlösungen und in Wasser erlaubt auch die wirkliche Erkennung der Wertigkeit der Heteropolyverbindungen. — 8. Es wird bemerkt, daß die Phosphomolybdänsäure ($p_H = 1{,}7$) ein der Dodekamolybdänsäure ($p_H = 1{,}7$) sehr ähnliches Verhalten zeigt, daß sie aber eine Verbindung ist, die bei p_H-Verschiebungen oder Verdünnung stabiler ist. — 9. Bei der Phosphomolybdänsäure wird die Existenz einer Verbindung zwischen Phosphomolybdänsäure und Isopolymolybdänsäure bekannt gegeben. — 10. Aus dem Studium der Stabilität von frischen und älteren Lösungen und aus anderem Verhalten folgen wir die verschiedene Einordnung der Molybdänatome (verschiedene Stabilität) in die kondensierte Molekel der Heteropolysäuren.

Die wirkliche Kenntnis der Struktur der Heteropolyverbindungen benötigt die Vorkenntnis der Struktur der Isopolyverbindungen und die Kenntnis der Kinetik der Reaktionsmechanismen. Unsere weiteren Arbeiten werden in diesem Sinne geführt werden.

Institutul de chimie al Academiei RPR, Filiala Cluj (Klausenburg) (Romînia)

R. Ripan, A. Duca, R. Paladi, D. Stănescu und A. Mager

Eingegangen am 8. Mai 1957

Über die Isolierung einer bisher unbekannten aromatischen Aminosäure aus den Samen von Agrostemma githago

Borriss und Schneider[1]) berichteten 1955 unter anderem über die eigenartige Zusammensetzung der Fraktion der löslichen Stickstoffverbindungen aus den Samen von *Agrostemma githago*. So wurde ein bemerkenswert hoher Anteil an spaltbaren Aminosäuren nachgewiesen. Im Verlauf der Bemühungen, alle Komponenten der Fraktion der löslichen N-Verbindungen von *Agrostemma* zu charakterisieren, wurde in Weiterführung der Untersuchungen eine Aminosäure mit ungewöhnlichen Eigenschaften aufgefunden. Aus dem wäßrigen Extrakt der reifen Samen ließ sie sich in alkalischem Milieu als Bleisalz ausfällen. Nach Abscheidung des Bleis

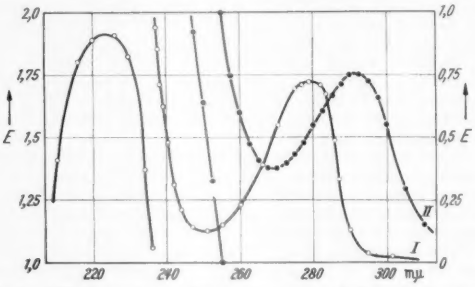


Fig. 1. UV-Absorptionsspektrum der aromatischen Aminosäure. Ordinate: Extinktion. Links für den linken Kurventeil; rechts für den rechten Kurventeil. Abszisse: Wellenlänge in mμ. — Kurve *I*: 0,4 mg Substanz in 5 ml Wasser, 1 cm Schichtdicke. Kurve *II*: 0,4 mg Substanz in 5 ml n/200 NaOH + etwa 5 mg Na_2SO_3, 0,5 cm Schichtdicke

als Bleisulfid wurde die Aminosäure über den Kationenaustauscher Wofatit KPS 200 (Na-Form) rein dargestellt. Aus lufttrockenem Samenmaterial ergibt sich eine Ausbeute von etwa 0,06% an kristalliner Reinsubstanz. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer und in heißem leichter löslich. In Mineralsäuren und Ammoniaklösung löst sie sich leicht, in konzentrierter Essigsäure, Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln ist sie nahezu unlöslich. Nach papierelektrophoretischer Untersuchung und potentiometrischer Titration der Verbindung handelt es sich um eine neutrale Aminosäure mit einem IEP von p_H 5,6. Papierchromatographisch zeigt sie im Butanol-Eisessig-Wasser-Gemisch (4 : 1 : 1) einen R_f-Wert von 0,45 bis 0,48 und in wassergesättigtem Phenol einen R_f-Wert von 0,47 bis 0,50. Sie reagiert kräftig mit Ninhydrin, reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Wärme und gibt auf dem Chromatogramm eine stark violette Reaktion mit α-Nitroso-β-Naphthol. Ferner gibt sie mit diazotierter Sulfanilsäure einen gelbbraunen Farbstoff. Ein schwach brauner Farbton tritt auf, wenn man die Verbindung mit Millons Reagens erwärmt. — Das Ultraviolettabsorptionsspektrum in wäßriger Lösung (Fig. 1, Kurve *I*) zeigt zwei ausgeprägte Gipfel bei 223 mμ und 279 mμ. In n/200 Natronlauge verschiebt sich der zweite Gipfel nach 291 mμ, und sein Extinktionswert steigt ungefähr um das Doppelte an (Fig. 1, Kurve *II*). Auch der erste Gipfel erfährt eine Rotverschiebung nach 240 mμ. (Der Gipfel ist in Fig. 1 nicht eingezeichnet.) Das chemische Verhalten und das UV-Absorptionsspektrum der Verbindung zeigen den aromatischen Charakter der Aminosäure an. Der positive Ausfall der Diazoreaktion, α-Nitroso-β-Naphthol-Reaktion und Millons Reaktion weisen auf ein Oxyphenylderivat hin. Die UV-Spektren stehen in Übereinstimmung mit den Literaturangaben für das Tyrosin[3]). Jedoch deckt sich das chemische Verhalten beider Substanzen nicht, wie z. B. die reduzierende Eigenschaft der aromatischen Aminosäure. Auch das UV-Spektrum des 3,4-Dioxyphenylalanins ist dem des Tyrosins ähnlich. Eine Identität von Dopa mit der *Agrostemma*-Aminosäure besteht nicht, weil Dopa keine Reaktion mit α-Nitroso-β-Naphthol gibt. Die Papierchromatographie bestätigt, daß es sich bei der Substanz weder um Tyrosin noch um Dopa handeln kann. Im zweidimensionalen Chromatogramm, das mit dem Lösungsmittelpaar I. Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 1) und II. Phenol vom p_H 12 [nach Fischer und Dörfel[2])] hergestellt wurde, ergeben sich folgende R_f-Werte:

Phenylalanin	I. 0,80,	II. 0,83,
Tyrosin	I. 0,53,	II. 0,61,
aromatische Aminosäure	I. 0,48,	II. 0,48,
Dopa	I. 0,32,	II. 0,38.

Ein weiterer Beweis für die von den genannten Aminosäuren abweichende Struktur der *Agrostemma*-Aminosäure lieferten Untersuchungen mit Kartoffeltyrosinase und Polyphenoloxydase aus den Knöllchen von *Ranunculus ficaria*. Beide Fermente oxydierten die Verbindung nicht, während sie gegenüber Tyrosin bzw. Dopa stark aktiv waren.

Über Untersuchungen zur weiteren chemischen Charakterisierung der Verbindung wird in Kürze berichtet werden.

Botanisches Institut der Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald

G. Schneider

Eingegangen am 21. Juni 1957

[1]) Borriss, H., u. G. Schneider: Naturwiss. **42**, 102, 103 (1955). — [2]) Fischer, F. G., u. H. Dörfel: Biochem. Z. **324**, 544 (1953). — [3]) Teale, W. J., u. G. Weber: Biochemic. J. **65**, 476 (1957). — Turba, F.: Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse (Hoppe-Seyler/Thierfelder), Bd. 3/II, S. 1698. 1955.

Flavonglykoside in Menyanthes trifoliata L. (Bitterklee)

Über das Vorkommen von Flavonen (Flavonglykosiden) im Bitterklee liegen bisher keine Mitteilungen vor. Wir isolierten aus Bitterkleeblättern drei Flavonolglykoside: *Querzetin-3-rhamnosido-glukosid (I)*, *Querzetin-3-galaktosid (II)* und *Kämpferol-3-galaktosid (III)*. Zwei weitere Flavone ließen sich papierchromatographisch nachweisen, aber noch nicht isolieren; sie sind in nur sehr geringer Menge in der Pflanze enthalten.

I (Trivialname: Rutin oder Rutosid) und II (Trivialname: Hyperin oder Hyperosid) sind als Inhaltsstoffe zahlreicher Pflanzen bekannt. III scheint dagegen nur sehr selten vorzukommen; es ist, soweit festgestellt werden konnte, bisher erst einmal (und zwar in Trifolium pratense L.)[1]) aufgefunden worden. Wir sind uns jedoch nicht sicher, ob das von Hattori[1]) beschriebene Glykosid mit dem unseren tatsächlich identisch ist. Die japanischen Autoren geben als Schmelzpunkt 260° an, wir fanden ein Schmelzintervall von 235 bis 238°[2]). Eine Klärung soll der Vergleich mit der japanischen Originalsubstanz erbringen; die erbetene Probe liegt jedoch noch nicht vor. Es sei darauf hingewiesen, daß Trifolium pratense einer ganz anderen Pflanzenfamilie (Leguminosen) angehört als Menyanthes trifoliata (Gentianazeen).

Einige weitere Daten für III sind: R_f des Glykosids in Äthylazetat/Ameisensäure/Wasser 10/2/3 (v/v/v) 0,74, in Butanol/Eisessig/Wasser 4/1/5 (v/v/v) 0,70; Schmp.[2]) des Aglykons (Kämpferol) 270 bis 273°; R_f des Aglykons in Äthylazetat/Ameisensäure/Wasser 10/2/3 (v/v/v) 0,95, in Butanol/Eisessig/Wasser 4/1/5 (v/v/v) 0,85; Schmp.[2]) des Zuckeranteils (Galaktose) 156 bis 159°, seines p-Nitrophenylhydrazons 190 bis 191°; R_f des Zuckeranteils in Picolin/Ammoniak 25%/Wasser 70/2/28 (v/v/v) 0,70, in Butanol/Pyridin/Wasser 3/2/1,5 (v/v/v) 0,31.

Als Trivialname für III wird *Trifoliosid* vorgeschlagen; er deutet zugleich auf Menyanthes trifoliata wie auf Trifolium pratense hin.

Eine ausführliche Mitteilung erfolgt in Kürze.

Universitätsapotheke, Tübingen

KARL GÜNTER KREBS und JOHANNES MATERN

Eingegangen am 25. Juni 1957

[1]) HATTORI, S., M. HASEGAWA u. M. SHIMOKORIYAMA: Acta Phytochim. [Tokyo] **13**, 99 (1943). — [2]) Bestimmung erfolgte mit dem Schmelzpunktblock.

Zur p_H-Abhängigkeit der Kataloseaktivität

An anderer Stelle[1a]) wurde über die Katalasehemmung durch organische Säuren (Konservierungsmittel) berichtet. Die Hemmung ist eine Funktion des p_H. Zum Studium dieses Vorganges ist eine genaue Kenntnis der p_H-Abhängigkeit der Katalaseaktivität ohne Hemmstoff erforderlich. Sie hat trotz verschiedener Untersuchungen[2]),[3a]), bisher keine befriedigende Erklärung gefunden. Die Ergebnisse der Literatur sind widersprechend.

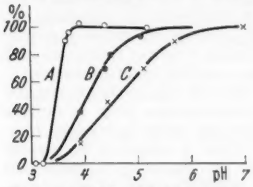


Fig. 1. p_H-Abhängigkeit der Katalase. *A* Intensitätsänderung der Soret-Bande (410 mμ); *B* maximal spaltbare H_2O_2-Menge x_{max}; *C* monomolekulare Reaktionskonstante k_{mon}

Wie die Fig. 1 und 2 zeigen (Katalase „Boehringer", rein, glycerinkonserviert; p_H-Einstellung durch Citronensäurephosphatpuffer 0,001 mol bzw. 0,01 n-H_2SO_4), gibt es bei Katalase verschiedene p_H-abhängige Effekte, die sich überlagern können und das Gesamtbild unübersichtlich machen. Die größte p_H-Empfindlichkeit besitzt die monomolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{mon} (halbmaximale Hemmung bei p_H 4,6). Kurve *C* (Fig. 1) gibt das Verhalten wieder, wie es meist bei niedrigen Katalasekonzentrationen in biologischem Material ($k_{mon} = 0{,}001\ sec^{-1}$, H_2O_2-Konzentration $s_0 = 0{,}03$ mol, Spaltungszeit bis 10 min) beobachtet wird. Etwas weniger p_H-empfindlich ist die von der Katalase bis zu ihrer völligen Inaktivierung [irreversible

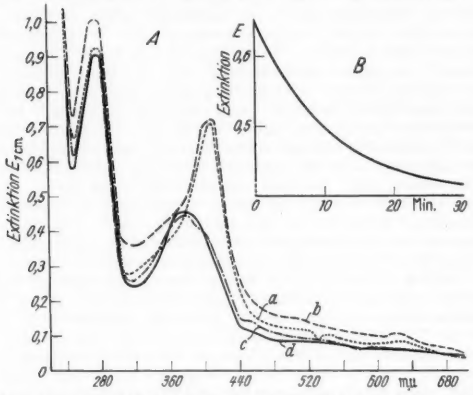


Fig. 2 *A* u. *B*. *A* Absorptionsspektrum der Katalase bei verschiedenen p_H-Werten: *a* 7,0; *b* 3,6; *c* 3,3; *d* 2,0. *B* Zeitliche Änderung der Soret-Bande ($p_H = 3{,}23$; 410 mμ)

Inaktivierung als Folge der H_2O_2-Spaltung[1b])] maximal spaltbare H_2O_2-Menge x_{max} (Kurve *B*) (halbmaximale Hemmung bei p_H 4,1) ($x_{max} = s_0 - s_\infty$, als s_∞ wurde die H_2O_2-Konzentration nach 24stündiger Spaltung bestimmt). x_{max} kann mit gewissen Einschränkungen[1c]) ebenfalls als Aktivitätsmaß verwendet werden. Am widerstandsfähigsten gegen *H*-Ionen (Fig. 1, Kurve *A*) ist die Änderung des Absorptionsspektrums (Intensitätsänderung der Soret-Bande bei 410 mμ) (halbmaximale Änderung bei p_H 3,5).

Da nach früheren Untersuchungen[1b]) x_{max} von einer reversiblen Hemmung der Geschwindigkeit der H_2O_2-Spaltung weitgehend unberührt bleibt, beruht die stärkere p_H-Abhängigkeit der Kurve *C* gegenüber *B* auf einer reversiblen Hemmung dieses Vorganges [wahrscheinlich auf einem Übergang der primären Peroxydverbindung in den inaktiven sekundären Komplex[3b])]. Bei höheren Katalasekonzentrationen und sehr kurzen Spaltungszeiten (bis 30 sec) verschiebt sich Kurve *B* zu niedrigen p_H-Werten. Der p_H-Effekt auf Katalase, die kein H_2O_2 spaltet, ist reversibel, solange sich nicht das Absorptionsspektrum der Katalase grundlegend geändert hat. Katalase, die eine halbe Stunde bei p_H 4,0 und 20° C gestanden hat, zersetzt nachträglich bei p_H 7 annähernd dieselbe H_2O_2-Menge wie nur p_H 7-behandelte Katalase. Erst zwischen p_H 3,2 und 3,7 ändert sich das Absorptionsspektrum sprunghaft. Das Maximum der Soret-Bande wandert von 406 mμ auf 370 bis 380 mμ. Gleichzeitig verringert sich die Intensität um etwa 35%, nimmt aber bei noch niedrigeren p_H-Werten nicht weiter ab (Fig. 2*A*). Dieser Vorgang ist irreversibel und beruht wahrscheinlich auf einer Abspaltung der Häminkomponente vom Eiweiß. Die erhaltene Katalase spaltet kein H_2O_2 mehr. CHANCE[3a]) stellte mit der Durchflußmethode nach HARTRIDGE-ROUGHTON-MILLIKAN im Gegensatz zu den hier beschriebenen Versuchen noch bei p_H 3 eine 50%ige Aktivität der Katalase fest. Möglicherweise ist dafür eine sehr kurze Einwirkungszeit der Wasserstoffionen verantwortlich, denn die in Fig. 1 und 2 beschriebenen Veränderungen laufen mit endlicher Geschwindigkeit ab und werden außerdem durch Hemmstoffe (Anionen) beeinflußt. Die Geschwindigkeit der irreversiblen Inaktivierung (Kurve *B*, Fig. 2) nimmt mit fallendem p_H-Wert zu. Der beobachtete p_H-Effekt ist also bei Katalase in starkem Maße von den Versuchsbedingungen abhängig.

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München

HANS LÜCK

Eingegangen am 20. Juni 1957

[1]) LÜCK, H.: Biochem. Z. a) **228**, 411 (1957). — b) im Druck. — c) Enzymologia [Den Haag] **17**, 31 (1954). — [2]) AGNER, K., u. H. THEORELL: Arch. of Biochem. **10**, 321 (1946). — [3]) CHANCE, B.: a) J. of Biol. Chem. **194**, 471 (1957). — b) Adv. Enzymology **12**, 153 (1951).

Zur Klärwirkung des Heparins

Die Beobachtung von HAHN[1]), daß Heparin lipämisches Blutserum klärt, ist der Anstoß zu zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiet gewesen, weil durch diese Wirkungsweise das Heparin für den Ablauf der Arteriosklerose von großer Bedeutung sein kann. In der Folgezeit hat man festgestellt, daß auch andere Verbindungen, z. B. Polysaccharide, die mit Schwefelsäure verestert worden sind, eine ähnliche Wirkung haben. Dabei ist der Grad der Sulfurierung von Bedeutung; hochsulfurierte Cellulose und Alginsäure verlieren ihre lipämische Aktivität[2]).

Wir haben Versuche angestellt, um festzustellen, welchen Einfluß verschiedene Eingriffe in die Heparinmolekel, insbesondere die Einwirkung desulfurierender Agenzien, auf die Klärwirkung des Heparins haben. Wenn man Heparinnatrium in 10%ig. wäßriger Lösung mit *n*/10 HCl 15 Std auf 70° erhitzt, ist die koagulierende Wirkung vollkommen verschwunden, aber die Klärwirkung bleibt bestehen, wenn auch in abgeschwächter Weise (s. Tabelle 1, 2). Der Schwefelgehalt ist vor und nach der Behandlung derselbe (Analyse des sauren Natriumsalzes des Heparins 10,76%). Partiell wird das Heparin desulfuriert, wenn man es in *methyl-alkoholischer* HCl (0,25%ig) 3 Tage bei Zimmertemperatur schüttelt. Der Schwefelgehalt fällt auf 6,61%. Auch diese Verbindung zeigt eine deutliche Klärwirkung (Tabelle 1, 3).

In einem weiteren Versuch ist das Heparin mit 100% H_2SO_4 und Acetanhydrid in ein desulfuriertes acetyliertes Heparin[3]) verwandelt worden. Anschließend haben wir die O-Acetylgruppen mit methylalkoholischem Ammoniak verseift. Das resultierende N-Acetyl-Derivat hat auch noch eine deutliche, wenn auch stark verringerte Klärwirkung (s. Tabelle 1, 4).

Tabelle 1. *Kläraktivität des Heparins* *)

Heparin	Kläraktivität
1. Als neutrales Na-Salz, 1 mg/kg	—14,64 ± 3,39
2. Mit *n*/10 HCl 15 Std auf 70° erhitzt, 1 mg/kg. .	— 5,07 ± 1,29
3. Mit meth. HCl behandelt, 1 mg/kg	— 3,21 ± 1,23
4. Desulf. acetyl. und partiell verseift, 3,2 mg/kg .	— 3,32 ± 0,75

*) Resultate, gewonnen an jeweils 30 Kaninchen in 3 Gruppen, intravenöse Applikation, Messungen nach 1/4 Std. Die Versuche wurden von Dr. A. CANTONE ausgeführt. Methodik s. [4]).

Diese Versuche zeigen, daß die Klärwirkung des Heparins nicht parallel geht mit der antikoagulierenden Aktivität und daß sie nicht ausschließlich an die Gegenwart der Schwefelsäuregruppen gebunden ist. Dieser Befund ist interessant im Hinblick auf die Arbeiten von CAPRARO, CRESSERI und CANTONE, die aus der Magenschleimhaut von Schweinen ein *schwefelfreies* Amino-Polysaccharid isoliert haben, das ebenfalls einen Klärfaktor in Freiheit setzt[5]).

Worin die Veränderung der Heparin-Molekel beim Versuch Tabelle 1, 2 besteht, hat sich noch nicht klären lassen. Das I. R.-Spektrum zeigt einige Veränderungen, deren Deutung aber noch nicht möglich gewesen ist. Bei Versuch Tabelle 1, 3 sind aller Wahrscheinlichkeit nach zu einem großen Teil die $C-O \cdot SO_3H$-Gruppen, aber nicht die $NH \cdot SO_3H$-Gruppen verseift worden, denn im I. R.-Spektrum haben wir im Bereich von 3,5 bis 4 μ keine Absorption festgestellt, was bedeutet, daß keine NH_3^+-Ionen vorhanden sind. FOSTER, MATLEW und STACEY[9]) haben bei der Hydrolyse mit verdünnter *wäßriger* HCl ein ψ-Heparin erhalten, in dem im Gegensatz zu unseren Versuchen nur die $NH \cdot SO_3H$-Gruppen hydrolisiert sind.

Istituto „Carlo Erba" per Ricerche Terapeutiche, Milano

W. LOGEMANN

Eingegangen am 1. Juli 1957

[1]) HAHN, P. F.: Science [Lancaster, Pa.] **98**, 19 (1943). — [2]) CONSTANTINIDES, P., A. CAIRNS u. A. WERNER: Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. **99**, 334 (1954). — [3]) WOLFROM, M. L., u. R. MONTGOMERY: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3859 (1950). — [4]) CANTONE, A.: Minerva med. [Torino] **1954** II, 800. — [5]) Vit. B_{12} u. Intr. Factor 1. Europ. Symp. Hamburg, 1956, S. 263, 283. Stuttgart: Ferdinand Enke 1957. — [6]) FOSTER, A. B., E. F. MATLEW u. M. STACEY: Abstracts Papers, Amer. Chem. Soc. **126**, 6D (1954).

Der Abbau von synthetischem Oxytocin

Wie wir in früheren Arbeiten gezeigt haben[4]), [7]), [8]), [9]), wird das Hypophysenhinterlappenhormon Oxytocin durch das im Blut einer schwangeren Frau befindliche Ferment Oxytocinase irreversibel zerstört. Durch die Konstitutionsaufklärung des Oxytocins durch TUPPY[5]) und DU VIGNEAUD[6]) ist die Synthese des Hormons möglich geworden. Wir untersuchten ein

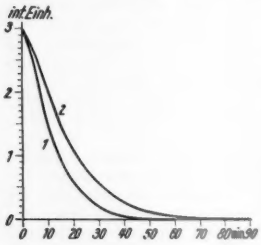


Fig. 1. Abbau von gereinigtem und ungereinigtem Hypophysenhinterlappenextrakt (1) und synthetischem (2) Oxytocin durch die Serum-Oxytocinase. Ordinate: internationale Einheiten Oxytocin. Je 18 Ansätze: 1,0 ml Serum + 3 internationale Einheiten natürliches (1) bzw. synthetisches (2) Oxytocin (in je 1 ml) werden bei −3° C angesetzt und im Wasserbad bei 37° C gemessene Zeit inkubiert. Im Abstand von 5 min wird fortlaufend von jeder Gruppe je ein Glas zur Unterbrechung der Abbaureaktion wieder in das Eiswasser (−3° C) zurückgestellt und sofort am isolierten Rattenuterus [4]) das noch vorhandene Oxytocin bestimmt

synthetisches Produkt[2]), das von anderer Seite mit dem natürlichen Hormon chemisch und biologisch vollkommen identifiziert worden war[1]), [3]). Während auch wir biologisch sowohl am Patienten als auch am isolierten Organ (Rattenuterus) keinen Unterschied in der Wirksamkeit gegenüber dem natürlichen Präparat feststellen konnten, zeigte sich beim Abbau des synthetischen Hormons eine deutliche Zeitverschiebung gegenüber dem natürlichen Hypophysenhinterlappenhormon (Fig. 1). Zwischen einem Hypophysenhinterlappen-Rohextrakt und einer von Vasopressin größtenteils gereinigten natürlichen Oxytocinlösung besteht keine zeitliche Abbaudifferenz. Es ergibt sich somit die Frage, ob das synthetische Produkt mit dem natürlichen Hormon chemisch wirklich identisch ist.

II. Frauenklinik der Universität, München, Lindwurmstraße 2a (Direktor: Prof. Dr. R. FIKENTSCHER)

KURT SEMM

Eingegangen am 25. Juni 1957

[1]) BÖSCH, K., u. O. KÄSER: Schweiz. med. Wschr. **1956**, 229. — [2]) BOISSONAS, R. A., ST. GUTTMANN, P.-A. JAQUENOUD u. J.-P. WALLER: Helv. chim. Acta **38**, 1491 (1955), im Handel als OTS 68 der Firma *Sandoz*, Zürich. — [3]) KONZETT, H., B. BERDE u. A. CERLETTI: Schweiz. med. Wschr. **1956**, 226. — [4]) SEMM, K.: Arch. exp. Path. u. Pharmakol. **220**, 477 (1953). — Klin. Wschr. **1955**, 817. Im Druck. — [5]) TUPPY, H.: Biochem. et biophys. Acta **11**, 449 (1953). — [6]) VIGNEAUD, V. DU, CH. RESSLER, J. M. SWAN, C. W. ROBERTS, P. G. KATSOYANNIS, u. S. GORDONI: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4879 (1953). — [7]) WERLE, E., u. G. EFFKEMANN: Arch. Gynäk. **171**, 287 (1941). — [8]) WERLE, E., K. SEMM u. R. ENZENBACH: Arch. Gynäk. **177**, 211 (1950). — [9]) WERLE, E., u. K. SEMM: Klin. Wschr. **1951**, 544. — Arch. Gynäk. **187**, 106, 449 (1955/56).

Further Evidence for the Transmitter-Function of Factor I

Previous publications [1a, b, c]), [2a, b]) described the various actions of Factor I in vertebrate and invertebrate preparations. It has been suggested that Factor I might be the transmitter substance of inhibitory neurons on the following grounds: 1. The occurrence or absence of Factor I corresponds with the presence or absence of inhibitory neurons. 2. The Factor blocks synaptic transmission in monosynaptic spinal reflexes in the cat. 3. It imitates the action of inhibitory neurons in heart, stretch receptors and striated muscle of crayfish. 4. Factor I is ineffective in synapses in which inhibition is not involved (e.g. neuro-muscular transmission in mammals and in the crayfish heart). 5. Factor I blocks the action of acetylcholine in a number of preparations (crayfish heart, crayfish intestine, mammalian intestine, crayfish stretch reseptors). 6. Factor I is inactivated by nervous tissue. Most recently it has also been shown[3]), that mammalian brain is capable of synthesizing Factor I and that this factor is released from an inactive, "occult" form in which it seems to be present in the "resting" nerve tissue. 7. BRADLY, EASTON and ECCLES[4]) had shown that subconvulsive doses of strychnine effectively blocked "direct" inhibition of monosynaptic spinal reflexes in the cat. Assuming a chemical transmission of inhibitory impulses Eccles and co-workers have repeatedly interpreted the action of strychnine as that of a blocking agent for the inhibitory transmitter. The findings of FLOREY and MCLENNAN[2b]) that subconvulsive doses of strychnine block the inhibitory effect of Factor I in monosynaptic spinal reflexes of the cat thus seem to lend further support to the assumption that Factor I is a transmitter substance of inhibitory neurons. 8. In the crayfish strychnine is ineffective as a convulsant agent[1d]), [3]) and it was found that it does not interfere with the inhibitory action of Factor I on the stretch receptors of this animal[1d]), [3]). On the other hand, picrotoxin and metrazol which cause convulsions in crustaceans[1d]), were found to effectively block the inhibitory action of Factor I on crayfish stretch receptor neurons[1b]), [3]). 9. BAZEMORE, ELLIOTT and FLOREY[5]), have identified a large portion of Factor I as gamma-amino-butyric-acid. In their action on the crayfish stretch receptor this compound and Factor I were found to be identical. EDWARDS and KUFFLER[6]) have now shown that gamma-amino-butyric-acid affects the membrane potential of crayfish stretch receptor neurons in exactly the same way as do the activated terminals of the inhibitory axon which make synaptic contact with these nerve cells. They conclude that gamma-amino-butyric acid is indeed the transmitter substance of the inhibitory fiber. The author believes that the experiments described in this communication furnish direct evidence for the transmitter function of Factor I.

Method. Crayfish of the species Astacus Trowbridgii were used as experimental animals. They were cut open along the cervical groove and eviscerated. Legs and abdomen were removed. The cervical and branchial arteries were tied off and the abdominal and sternal artery were cut close to the pericardium. Care was taken to insure flow through the latter two vessels. A fine glass canula was inserted into the anterior portion of the pericardium and thus the heart was perfused with "crayfish solution", buffered with Tris-acid-maleate to p_H 6·5 [as described by ELLIOT and FLOREY[3])]. The perfusion rate was kept at about 4 ml/min. The inhibitory and the excitatory axon supplying the heart ganglion from the right side were cut near their point of emergence from their respective foramina of the skeleton. They were stimulated by means of a pair of fine platinum wires connected to a Grass Model 4C stimulator. A heart clamp was attached to the stumps of the branchial and cervical arteries and the heart beats were recorded on a slow moving kymograph.

Results. Perfusion with gamma-amino-butyric acid (1 μg/ml) slows and stops the heart beat. But if picrotoxin (1 μg/ml) is present in the perfusion fluid gamma-amino-butyric acid, even in a concentration of 10 μg/ml becomes ineffective. Stimulation of the inhibitory fiber to the heart at frequencies from 35/sec upwards causes complete stoppage

of the heart. However, if the heart is perfused with picrotoxin (1 μg/ml), stimulation of the inhibitory fiber, even at frequencies of 100/sec, becomes ineffective. This block is reversible. Strychnine sulfate and atropine sulfate, even in concentrations of 100 μg/ml did not interfere with the action of the inhibitory fiber or that of gamma-amino-butyric acid. These results indicate that the inhibitory fiber acts by releasing an inhibitory factor which can be blocked by picrotoxin. That such an inhibitory chemical is actually released was shown by the following experiment: the perfusate was collected while the inhibitory fiber was stimulated at a frequency of 60/sec over 10 second periods with 5 second intervals for 2 minutes. The perfusate was then reapplied to the uninhibited, normally beating heart. Such "inhibitory" perfusates slowed the heart beat quite often considerably (from 11/10 sec to 5/10 sec, 12/10 sec to 3/10 sec, 20/sec to 8/10 sec, 10/10 sec to 5/10 sec etc). Control perfusions with perfusates collected at times when the inhibitory fiber was not stimulated never caused a slowing of the heart rate.

"Inhibitory" perfusates did not cause inhibition if picrotoxin was added to them (1 μg/ml). Since Factor I occurs in the crustacean nervous system it is logical to assume that it is this factor which is released by the inhibitory endings.

Department of Zoology, University of Washington, Seattle/Washington, USA

ERNST FLOREY

Eingegangen am 16. Juni 1957

[1]) FLOREY, E.: a) Naturwiss. **40**, 413 (1953); b) Arch. int. Physiol. **62**, 33 (1954); c) Canad. J. Biochem. Physiol. **34**, 669 (1956); d) Z. vergl. Physiol. **33**, 327 (1951). — [2]) FLOREY, E., and H. MCLENNAN: J. Physiology a) **129**, 384 (1955); b) **130**, 446 (1955). — [3]) ELLIOTT, K.A.C., and E. FLOREY: J. Neurochem. **1**, 181 (1956). — [4]) BRADLEY, K., B.M. EASTON and J.C. ECCLES: J. Physiology **122**, 474 (1953). — [5]) BAZEMORE, A., K.A.C. ELLIOTT and E. FLOREY: Nature [Lond.] **178**, 1052 (1956). — [6]) EDWARDS, CH., and ST.W. KUFFLER: Fed. Proc. **16**, 34 (1957).

Isonicotinsäurehypothese der antituberkulösen Isoniazidwirkung

In einigen Hypothesen über den Wirkungsmodus der antituberkulösen Isoniazidwirkung wird angenommen, daß die eigentliche bakterienschädigende Wirkung durch Wasserstoffperoxyd ausgeübt wird, weil mehrere Isoniazidantagonisten Wasserstoffperoxydzersetzer sind. NITTI und CURCI[1]), KNOX[2]) und neuerdings auch MAHER, SPEYER und LEVINE[3]) vermuten, daß Isoniazid durch Hemmung der Bakterienkatalase die Zersetzung des zelleigenen Wasserstoffperoxyds beeinträchtigt, während WINDER[4]) und TIRUNARAYANAN und VISCHER[5]) eine Wasserstoffperoxydbildung bei der intrazellulären Oxydation des Isoniazids postulieren. Diese Hypothesen stehen im Gegensatz zu Versuchsergebnissen von BÖNICKE[6]) über die minimale Hemmkonzentration des Wasserstoffperoxyds und über die katalasehemmende Wirkung des Isoniazidantagonisten Nicotinoyl-hydrazin. Diese und viele weitere Versuchsergebnisse lassen sich durch folgende Hypothese der antituberkulösen Isoniazidwirkung koordinieren, nach der die Isoniazidwirkung auf indirekter Anregung der zelleigenen Wasserstoffperoxydproduktion beruht und sieben notwendige Stufen umfaßt: I. Isoniazid permeiert schnell durch die Bakterienzellmembran bis zur Gleichheit der Konzentrationen innerhalb und außerhalb der Bakterien. II. Innerhalb der Tuberkelbakterien wird Isoniazid durch Peroxydase[5]) (und vielleicht langsamer auch durch Katalase) zu Isonicotinsäure und den Oxydationsprodukten des Hydrazins, die ohne weitere Bedeutung sind, oxydiert. III. Isonicotinsäure permeiert nicht (oder nur langsam) durch die Zellmembran der Tuberkelbakterien[7]), wahrscheinlich weil sie oberhalb p_H 6 als negativ geladenes Ion vorliegt. Die in den Tuberkelbakterien akkumulierte Isonicotinsäure kann durch schwach angesäuertes Wasser extrahiert werden[8]). IV. Isonicotinsäure oder das aus ihr gebildete Isonicotinamid stört irgendwie die Stoffwechselfunktionen des Coenzyms I oder II. Möglicherweise wird durch die Diphosphopyridinnucleotidase das Isonicotinamidanalogon des Coenzyms I gebildet[9]). V. Als Folge der Coenzym I- oder II-Störung können die Tuberkelbakterien den Substratwasserstoff nicht mehr mit Hilfe des Transhydrogenase-Diaphorase-Cytochrom-Systems zu Wasser oxydieren. VI. Die Folge dieser Blockierung ist eine kompensatorisch erhöhte Oxydation des Substratwasserstoffs durch die autoxydablen Flavinenzyme, wodurch in den Tuberkelbakterien mehr Wasserstoffperoxyd als normalerweise gebildet wird. VII. Die erhöhte Produktion von Wasserstoffperoxyd ist die eigentliche Ursache der Hemmung der Tuberkelbakterienvermehrung (wahrscheinlich durch Förderung katabolischer Prozesse).

Tuberkulose-Forschungsinstitut Borstel, Borstel bei Bad Oldesloe (Direktor: Prof. Dr. Dr. ENNO FREERKSEN)

EKKEHARD KRÜGER-THIEMER

Eingegangen am 27. Juni 1957

[1]) NITTI, V., u. G. CURCI: Arch. Tisiol. **8**, 859 (1953). — [2]) KNOX, R.: J. Gen. Microbiol. **12**, 191 (1955). — [3]) MAHER, J.R., J.F. SPEYER u. M. LEVINE: Amer. Rev. Tbc. **75**, 517 (1957). — [4]) WINDER, F.: Amer. Rev. Tbc. **73**, 779 (1956). — [5]) TIRUNARAYANAN, M.O., u. W.A. VISCHER: Naturwiss. **44**, 11 (1957). — Amer. Rev. Tbc. **75**, 62 (1957). — [6]) BÖNICKE, R.: Naturwiss. **41**, 577 (1954). — Z. Hyg. **142**, 347 (1956). — [7]) BARCLAY, W.R., D. KOCH-WESER u. R.H. EBERT: Amer. Rev. Tbc. **70**, 784 (1954). — [8]) BOONE, IRENE, U., VERDA G. STRANG u. BETTY S. ROGERS: Amer. Rev. Tbc. **1957**. — [9]) ZATMAN, L.J., N.O. KAPLAN, S.P. COLOWICK u. MARGARET M. CIOTTI: J. of Biol. Chem. **209**, 453 (1954).

Der Einfluß von Dehydroascorbinsäure auf den Tumorstoffwechsel

Als Arbeitshypothese diente folgende Überlegung: Unorganisiertes Wachstum kann die Folge eines unorganischen Aminosäureangebots sein*). Da Dehydroascorbinsäure nach v. EULER die Desaminierung der Aminosäuren einleitet, kann dieselbe dazu dienen, den Organismus von nichtbenötigten und damit unorganischen Aminosäuren zu befreien. Das Gleichgewicht Ascorbinsäure—Dehydroascorbinsäure ist infolge Hydratbildung der Dehydroascorbinsäure nicht ideal reversibel, daher kann die Dehydroascorbinsäurekonzentration in der Zelle über einen gewissen Zeitraum höher gehalten werden, als es der Gleichgewichtskonzentration der Zelle entspricht.

Gewebskulturen von Tumorschnitten zeigten im Warburg-Apparat bei Zusatz von Dehydroascorbinsäure eine praktisch vollständige Unterdrückung der Glykolyse, während die Atmung normal blieb. Es dürfte sich um die Aufhebung der Blockierung wasserstoffübertragender Fermente handeln. Die Wirkung ist spezifisch; andere untersuchte Dehydrierungsmittel versagten.

Durch Implantation erzeugte Jensen-Sarkome und Walker-Karzinome werden bei subkutaner Injektion von Dehydroascorbinsäure bis zu Erbsengröße in der Regel vollständig eingeschmolzen. Größere nekrotisieren gegenüber Kontrollversuchen früher. Der Erfolg ist von einer optimalen Dehydroascorbinsäurekonzentration abhängig. Diese überraschenden Erfolge werden von uns damit in Zusammenhang gebracht, daß ohne Dehydroascorbinsäure bei der Blockierung der Wasserstoffübertragung zum Sauerstoff, die wir für die Ursache der anaeroben Glykolyse halten, nicht nur Milchsäure, sondern nach Art der Knoopschen Synthese auch Aminosäuren gebildet werden. Die Dehydroascorbinsäure hebt nicht nur die Blockierung der Wasserstoffübertragung auf, sondern führt auch zum Abbau von eventuell in unspezifischer Weise entstandenen Aminosäuren.

Chemisches Institut der Humboldt-Universität zu Berlin und Institut für Medizin und Biologie der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Berlin-Buch

E. HEISE, W. LÜHRS und O. NEUNHOEFFER

Eingegangen am 1. Juli 1957

*) Diskussionsbemerkung des einen von uns (NEUNHOEFFER) auf der Nobelpreisträger-Tagung in Lindau 1955.

Der Einfluß des Roßkastanienextraktes auf das Wachstum des Ehrlichschen Mäuse-Ascites-Carcinoms

Die Wirkung von Extrakten aus Roßkastaniensamen beruht auf einer Verminderung pathologisch gesteigerter Permeabilität der Grenzmembranen. Diese auf Grund klinischer und experimenteller Erfahrungen bestätigte Annahme zeigt sich auch bei Behandlung des Ehrlichschen Mäuse-Ascites-Carcinoms (MAC) mit diesen Extrakten.

Mäuse, die mit 0,3 cm³ eines 1:3 mit physiologischer Kochsalzlösung verdünnten Tumorascites beimpft wurden und dann täglich 0,2 cm³ physiologische Kochsalzlösung intraperitoneal erhielten, zeigten vom 7. Tage nach der Injektion der Tumorzellen an bis zum 20. Tage einen Gewichtsanstieg auf etwa das Doppelte. Bei Tieren, die vom Tage nach der Beimpfung an mit täglich 0,2 cm³ Venostasin i.p. behandelt wurden, trat diese Zunahme des Gewichtes sowohl verzögert als auch

in einem wesentlich geringerem Ausmaße ein. Bei Tieren, die den Roßkastanienextrakt subkutan appliziert erhielten, erfolgte wohl auch eine deutliche Gewichtszunahme, die aber eindeutig hinter der der Kontrolltiere zurückblieb. Die Lebensdauer der behandelten Tiere war gegenüber der der nichtbehandelten jedoch nicht verlängert. Die Verträglichkeit des Präparates war gut (Fig. 1).

Wurden die Tumorzellen vor der Verimpfung einer Einwirkung von Roßkastanienextrakt ausgesetzt, so verhielten

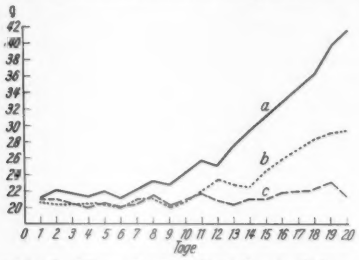


Fig. 1. Gewicht der Mäuse (in g) als Funktion der Zeit. *a* V 1 Kontrollserie. *b* V 2 täglich 0,2 cm³ Venostasin i.p. *c* V 3 täglich 0,2 cm³ Venostasin s.c.

sich die Gewichtsverhältnisse der damit gespritzten Tiere praktisch genau so wie die der Kontrolltiere. Das Angehen des Tumors wurde also nicht beeinflußt.

Daß die Hemmung des Wachstums des MAC nicht auf Grund einer Mitosewirksamkeit des verwendeten Präparates beruht, zeigt sich aus dem Verhalten der Mitosen. Sowohl die Anzahl der Zellteilungsfiguren als auch die Verteilung der einzelnen Phasen bleiben nach der intraperitonealen Injektion von 1 cm³ Venostasin gegenüber den Werten vor der Applikation nach 3, 6, 9, 12 und 24 Std vollkommen unverändert.

Eine ausführliche Darstellung dieser Ergebnisse wird an anderer Stelle erfolgen.

Medizinische Universitätsklinik, Jena (Direktor: Prof. Dr. W. Brednow)

Hans Siering

Eingegangen am 24. Juni 1957

Unterschiede der Metastasierung bei verschiedenen Rattentumoren

Das Metastasenproblem ist für Klinik und Forschung von großer praktischer Bedeutung. Da nur wenig experimentelle Arbeiten darüber vorliegen, haben wir Untersuchungen über die Metastasierung von Impfgeschwülsten an Ratten begonnen. Über den ersten Teil soll hier berichtet werden. Die Versuche betreffen die Frage, ob verschiedene Geschwülste bei hämatogener und bei lymphogener Aussaat an verschiedenen Wirtsorganismen sich ähnlich verhalten oder ob Unterschiede bestehen.

Die Versuche umfaßten mehr als 350 Ratten unserer Stämme BD I, BD III, BD IV und Wistar II[1]). Für unser Problem kamen nur Aszites-Tumoren in Frage, weil bei ihnen die Krebszellen frei in der Aszitesflüssigkeit schwimmen[2]). Wir verwendeten das Yoshida-Aszites-Sarkom und drei weitere Tumoren, die wir selbst in die Aszitesform übergeführt haben, nämlich das Walker-Carcinosarkom 256 sowie das im eigenen Laboratorium entwickelte DS-Carcinosarkom[3]) und T-Sarkom*).

Die zuerst untersuchte *hämatogene* Metastasierung wurde durch intravenöse Injektion des Tumoraszites in die Schwanzvene nachgeahmt. Die injizierte Zellzahl lag dabei zwischen 20 und 80 Millionen. Nach intravenöser Verimpfung des DS- und Walker-Carcinosarkoms (Angangsrate: ~80%, Absterbezeit 2 bis 3 Wochen) beobachteten wir die Metastasen ausschließlich in den Lungen der Tiere. Die übrigen Organe waren in allen Fällen makroskopisch frei von Tumorknoten. Ein völlig anderes Bild zeigte dagegen das Yoshida-Sarkom. Hier entwickelten sich die Tumoren meist gleichzeitig in sehr vielen Organen (Schwerpunkte: Nebennieren, Lymphsystem und Mesenterium). Im Gehirn, in der Leber und im Uterus konnten hingegen niemals Krebsknoten beobachtet werden. Ein wiederum völlig anderes Bild sahen wir beim T-Sarkom. Dieser Tumor metastasierte gerade in die Organe, die das Yoshida-Sarkom nicht befallen hatte, nämlich in Leber und Milz, ins Gehirn und Rückenmark und daneben auch in die Knochen, die Lunge und Lymphdrüsen.

Die einzelnen Tumoren verhalten sich also untereinander völlig verschieden, zeigen aber jeder für sich ein höchst charakteristisches und reproduzierbares Bild. Die Lokalisation der Metastasen war bei den vier untersuchten Rattenstämmen dieselbe; sie hängt also von der Art des Tumors und nicht vom Wirtsorganismus ab. Damit ergeben sich im Experiment praktisch die gleichen Verhältnisse, die hinreichend auch aus der menschlichen Klinik bekannt sind.

Zur Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens liegen mechanische Gründe am nächsten. Deshalb wurden systematische Messungen der Zellgrößen durchgeführt. Signifikante Unterschiede ergaben sich dabei nicht. Der Durchmesser der Zellen lag bei allen untersuchten Aszites-Tumoren mit praktisch gleicher Streubreite zwischen 7 und 30 μ mit einem Maximum bei 15 μ. Danach kann die unterschiedliche Metastasierung nicht einfach mechanisch erklärt werden.

Weiter war die Frage zu prüfen, ob die Tumorzellen derjenigen Geschwulstarten, die nur in die Lunge metastasieren, überhaupt in den großen Kreislauf gelangen. Der Nachweis ist durch Verimpfung „normaler" Gewebe nach intravenöser Injektion der Aszitestumorzellen möglich. Als Beispiel sei der Walker-Aszites-Tumor angeführt, der bei intravenöser Impfung nur in die Lunge „metastasiert". Zu verschiedenen Zeiten nach der Transplantation wurden die Nieren entnommen und als Brei intraperitoneal auf normale Ratten verimpft. Es entwickelten sich typische Walker-Tumoren, und zwar auch dann, wenn die scheinbar nicht befallenen Nieren erst kurz vor dem Tode der Spendertiere entnommen wurden. Danach sind voll virulente Tumorzellen in genügender Anzahl auch in der Niere vorhanden. Wenn es trotzdem beim Walker-Carcinosarkom hier nicht zur Entwicklung von Metastasen kommt, so muß das an dem Organ selbst liegen. Da andere Tumorarten, z. B. das Yoshida-Sarkom, sehr wohl nach intravenöser Impfung Metastasen in der Niere bilden, kann es sich nicht um ein ganz unspezifisches Phänomen handeln. Daraus folgen wichtige Problemstellungen, die dem Experiment zugänglich sind und weiter verfolgt werden.

In anderen Versuchen wurde untersucht, ob sich durch Belastung eines bestimmten Organs eine Metastasierung dahin erzwingen läßt. Die Lokalisation der Metastasen ließ sich aber durch partielle Hepatektomie, einseitige Nephrektomie, beidseitige Adrenalektomie und Anregung der Uterusproliferation durch Östrogengaben nicht ändern.

Die *lymphogene* Metastasierung wurde in der Weise nachgeahmt, daß der Aszites des Yoshida- und Walker-Tumors paravenös in die Lymphbahnen des Rattenschwanzes injiziert wurde. Danach entwickelt sich fast immer ein Primärtumor am Orte der Injektion. Anschließend entstehen Metastasen in den inguinalen, später auch in den axillaren und den paraaortalen Drüsen sowie zuweilen auch in Milz und Thymus. Die lymphogene Aussaat bietet also ein völlig anderes Bild als die hämatogene. Während aber die letztere bei den verschiedenen Tumorarten die geschilderten großen Unterschiede in der Lokalisation aufweist, fanden wir bei der lymphogenen Metastasierung ein ganz uniformes Verhalten der untersuchten Tumorarten.

Die Untersuchungen wurden durch die „Deutsche Forschungsgemeinschaft" ermöglicht. Eine ausführliche Mitteilung wird in der „Zeitschrift für Krebsforschung" erscheinen.

Laboratorium der Chirurgischen Universitäts-Klinik, Freiburg i. Br.

Dietrich Schmähl und Thomas Rieseberg

Eingegangen am 8. Juli 1957

*) Dieser Impftumor wurde in unserem Laboratorium entwickelt. Er leitet sich von einem Spindelzellsarkom ab, das nach intraperitonealer Implantation von Tremolit entstanden war. — [1]) Druckrey, H., P. Danneberg u. W. Dischler: Naturwiss. **43**, 166 (1956). — [2]) Schmähl, D., u. R. Mecke: Z. Krebsforsch. **60**, 711 (1955). — [3]) Schmähl, D., u. T. Rieseberg: Naturwiss. **43**, 475 (1956).

Versuche zur Reinigung und Herstellung der Antiseren von Blumenkohlmosaik (cauliflower mosaic virus) und Schwarzringfleckigkeit des Kohles (cabbage black ring spot virus)

Antiseren gegen das Blumenkohlmosaikvirus waren durch Injektion des Rohsaftes infizierter Pflanzen in Kaninchen bisher nicht zu gewinnen[1]). Es sollte daher geprüft werden, ob durch Ultrazentrifugieren teilweise gereinigte Präparationen hierzu geeigneter sein würden.

Methode: Infizierte Pflanzen von Chinesischem Kohl (Brassica chinensis L.) wurden 6 bis 8 Wochen nach Inokulation im Mörser zerrieben, der ausgepreßte Saft für 10 min

auf 50° C erwärmt und 15 min bei 3000 U/min zentrifugiert. Je 42 cm³ des geklärten Saftes wurden für 90 min bei 30000 U/min (luftgetriebene Ultra-Zentrifuge Modell 194, Phywe A.G., Göttingen) zentrifugiert, der Bodensatz in 7 cm³ Kolthoff-Puffer oder m/20 Borax-Lösung gelöst, 20 min geschüttelt und 10 min bei 3000 U/min zentrifugiert. Die Lösung wurde noch einmal 30 min bei 40000 U/min zentrifugiert, wieder aufgenommen, geschüttelt und kurz bei geringer Geschwindigkeit zentrifugiert. Der Erfolg der Reinigung konnte nicht quantitativ überprüft, sondern nur mittelbar erschlossen werden. Während nach Inokulation jungen Chinakohles mit Rohsaft nur 40 bis 80% der Pflanzen nach 4 bis 6 Wochen eindeutige Symptome zeigten, wurden mit der auf das ursprüngliche Volumen verdünnten Präparation alle Pflanzen 2 bis 3 Wochen nach Inokulation krank. Daraus konnte wohl gefolgert werden, daß der Verlust an Virus gering und die biologische Aktivität erhalten geblieben war. Die gereinigte Präparation wurde einem Kaninchen in 12 von 0,5 bis 5 cm³ steigenden Gaben in die Vene am Hinterrand des linken Ohres injiziert. Die Injektionen erfolgten in Abständen von jeweils 5 Tagen. Nach der 3., 6., 9. und 12. Injektion wurden Blutproben entnommen, geklärt und zum Teil nach Dialyse in verschiedenen Verdünnungsreihen mit vollständigen Kontrollen auf ihre Reaktionsfähigkeit geprüft.

Ergebnisse: Nach der 6., 9. und 12. Injektion waren die Teste negativ, so daß sich auch nach der geschilderten Methode kein brauchbares Antiserum gegen das Blumenkohlmosaikvirus gewinnen ließ. Nach der 3. Injektion allerdings schien eine offenbar spezifische Reaktion (bei Serumverdünnung: 1/1 und Antigenverdünnung 1/1 bis 1/4) aufzutreten. Die Form des Präzipitates erinnerte an die des Luzernemosaikvirus, das mit seinen sphärischen Partikeln von etwa 16,5 mμ Durchmesser als das kleinste bekannte Pflanzenvirus gilt[2]). Man mag daher vielleicht annehmen können, daß das Blumenkohlmosaikvirus ebenfalls sphärisch ist und sehr kleine Partikeln besitzt Die schlechte Antigeneigenschaft mag auf geringen Proteingehalt zurückgeführt werden können.

Eine nach der gleichen Methode gewonnene Präparation des Schwarzringfleckenvirus lieferte bereits nach der 3. Injektion ein brauchbares Antiserum (Titer: 512), das nicht von Antikörpern gegen normale Pflanzeneiweiße befreit zu werden brauchte.

Institut für Pflanzenkrankheiten der Universität, Bonn

CH. MARTINI

Eingegangen am 8. Juli 1957

[1]) LARSON, R. H., R. E. F. MATTHEWS u. J. C. WALKER: Phytopathology **40**, 367 (1950). — [2]) ROSS, A. F.: Phytopathology **31**, 394 (1941).

On the Effect of a Monoamine Oxidase Inhibitor on the Behavior and Tryptophan Metabolism of Schizophrenic Patients

Schizophrenic syndromes seem to be accompanied by disturbances in the sympathetico-adrenal system and in the metabolism of aromatic amino acids. The elevation of monoamine oxidase activity (MO), as found in globus pallidus and putamen of schizophrenic individuals[1]), could mean that in these parts of the brain the substrates of MO (e.g. serotonin and other aromatic amines) are inactivated at such a rate that insufficient amounts remain for normal cerebral activity. If this concept is true, a reduction of the increased MO should lead to desirable psychic reactions in the patients. Since brain MO can be blocked in vitro and in vivo by certain hydrazine derivatives[2]) we were interested to learn whether the administration of a MO-inhibitor would lead to distinct clinical and biochemical changes. Among various effective inhibitors of this group iproniazid (Marsilid) was chosen, because its general pharmacological action on the human organism is fairly well known. In attempting to increase the level of sympatheticomimetic amines in the brain the precursor of serotonin, L-tryptophan (20 mg/kg/day), was added to the diet. Thus our patients were treated with iproniazid (2 mg/kg/day) and tryptophan for 6 weeks[7]).

To obtain some information about two branches of the tryptophan metabolism, the urinary excretion of 5-hydroxyindolacetic acid (HIAA) and of xanthurenic acid (XA) was measured periodically[3]), before and during the period of treatment. Also, the elimination of these two acids was followed after oral administration of a single large dose (50 mg/kg) of L-tryptophan. Since both coeruloplasmin and diamine oxidase attack certain monoamines and since both enzymes are reported to be increased in schizophrenic patients[4]), their activities were determined[4]), [5]).

Our test population comprised 7 schizophrenic patients between the ages of 26 and 35 who had been overtly psychotic for 2 to 12 years. Four of these patients had consistently exhibited paranoid symptoms, and the other 3 belonged to the group called simple schizophrenia, although showing periodic signs of paranoid ideation. For comparison, an additional group of 17 schizophrenic patients and a non-psychotic group of 16 were tested biochemically. Behavioral changes appeared within 10 days after the start of the medication and consisted of (a) a display of more appropriate affect, (b) awakening of the ability to accept interpersonal relationships, (c) apparent disappearance of hallucinations, and (d) an increase in motor activity indicating rising anxiety and tension. The Minnesota Multiphasic Personality Inventory and the Multidimensional Scale for Rating Psychiatric Patients (LORR), applied before and after 5 weeks of treatment, revealed statistically significant changes which were in general agreement with the clinical observations[6]).

Some of our biochemical results are summarized in Tables 1 and 2. The coeruloplasmin activities are in agreement with the elevated values found in schizophrenic patients[4]). During the treatment period these activities increased significantly. The same is true of tryptophan consumption as calculated from the self-selective type of food intake (Table 1). Following the administration of a loading dose of tryptophan no increase in HIAA in the urine of schizophrenic patients was found, while in the non-psychotic group the HIAA-concentration went up significantly. In contrast to these data, the former group excretes significantly more XA than non-psychotic individuals; this difference disappears after 5 weeks of treatment (Table 2). No clear pattern for diamine oxidase has emerged as yet.

Table 1. *Coeruloplasmin activity and tryptophan consumption*
Seven schizophrenic patients, before and after 5 weeks of treatment with iproniazid and tryptophan.

Substance	Before treatment	After treatment
Coeruloplasmin: optical density after 1 hour incubation with p-phenylene diamine[4])	0.20 ± 0.06	0.31 ± 0.09
L-*Tryptophan*: gm./day	0.8 ± 0.18	1.0 ± 0.007

Table 2. *Excretion of 5-hydroxyindolacetic acid and xanthurenic acid*
The figures indicate microgram and per ml. urine, collected before and between 2.5 to 5 hours after the administration of 50 mg/kg L-tryptophan.

Description of groups	HIAA		XA	
	before	5 hours	before	5 hours
24 Schizophrenics, untreated	2.7 ± 2.0	2.4 ± 1.8	23 ± 7	50 ± 46
16 Controls, untreated	3.7 ± 2.1	5.7 ± 2.9	18 ± 6	41 ± 16
7 Schizophrenics, treated for 5 weeks	2.6 ± 1.1	3.5 ± 2.7	22 ± 5	26 ± 9

Department of Biochemistry, Northwestern University Medical School, Chicago, and the Neuropsychiatric Laboratory and Psychiatric Service, Veteran Administration Hospital, Hines (Illinois)

E. A. ZELLER, J. BERNSOHN, W. M. INSKIP, and J. W. LAUER

Eingegangen am 11. Juli 1957

[1]) BIRKHÄUSER, H.: Schweiz. med. Wschr. **1941**, 750. — BUSCAINO, G. A.: Boll. Soc. ital. biol. speriment. **27**, 1617 (1951). — [2]) ZELLER, E. A., and J. BARSKY: Proc. Soc. Exp. Biol. a. Med. **81**, 459 (1952). — ZELLER, E. A., J. BARSKY and E. R. BERMAN: J. of Biol. Chem. **214**, 267 (1955). — [3]) UDENFRIEND, S., E. TITUS and H. WEISBACH: J. of Biol. Chem. **216**, 499 (1955). — GLAZER, H. S., J. F. MUELLER, C. THOMPSON, V. R. HAWKINS and R. W. VILTER: Arch. of Biochem. a. Biophys. **33**, 243 (1951). — [4]) BUSCAINO, G. A.: Acta neurologica **7**, 359 (1952). — ABOOD, L., in: Blood Tests in Mental Illness. Chicago 1957. — [5]) ZELLER, E. A.: Helv. chim. Acta **23**, 1502 (1940). — [6]) More clinical observations are reported in another paper, submitted for publication by E. A. ZELLER, J. BERNSOHN, W. M. INSKIP, and J. W. LAUER. — [7]) In part supplied for this study by Dr. M. J. SCHIFFRIN, Hoffmann-La Roche, Inc.

Über die Sichtbarmachung von ungesättigten Lipoiden auf Papier und in histologischen Schnitten

Bei der üblichen Anfärbung der Lipoide mit Sudanfarbstoffen, wie Ölrot O[1]) oder Sudanschwarz[2]), werden alle Lipoidfraktionen sichtbar, ohne Differenzierung der gesättigten und ungesättigten Fette. Wir erreichen eine solche Differenzierung, indem wir an die ungesättigten Bindungen der Fettsäuren Halogen (Jodchlorid, Jodbromid, Jod) addieren, dieses Halogen dann in Halogensilber überführen und das Halogensilber anschließend zu Silber reduzieren.

Ausführung: Die getrockneten und durch Erhitzen fixierten Pherogramme werden kurz in destilliertem Wasser ausgewaschen, um die Puffersalze zu entfernen (5 min), und wieder getrocknet. Sie werden 5 min lang in eine frisch hergestellte, annähernd gesättigte wäßrige Lösung von Jodchlorid oder Jodbromid gelegt. Dann wäscht man unter 5maligem Wasserwechsel 1 Std lang mit destilliertem Wasser aus; es empfiehlt sich, das Waschwasser mechanisch zu bewegen. Der Streifen kommt dann für 5 min in eine wäßrige $n/5$ $AgNO_3$-Lösung. Zur Entfernung des $AgNO_3$-Überschusses wird 10 min mit Aqua dest. gewässert, 40 min mit $n/10$ HNO_3 (3mal wechseln) und schließlich wieder mit Aqua dest. 10 min lang gewaschen. Das Halogensilber wird mit einem photographischen Entwickler (z. B. Eukobrom) geschwärzt (10 bis 15 min), und zum Schluß wird der Entwickler gründlich ausgewässert.

Die Reaktion erwies sich in Modellversuchen als für ungesättigte aliphatische Verbindungen spezifisch, so daß unter den Bestandteilen des Serums nur die ungesättigten Fettsäuren für die Reaktion in Frage kommen. Proteine, gesättigte Fette, gesättigte Phosphatide, Vitamin C, ungesättigte Steroide, Nukleinsäuren geben die Reaktion nicht. Jodbromid gibt etwas tiefere Schwärzungen als Jodchlorid.

Eine weniger spezifische Anfärbung, bei der neben den ungesättigten Fetten auch gesättigte Phosphatide erfaßt werden, geben Leukotriphenylmethanfarbstoffe. Am geeignetsten erwies sich Leukomalachitgrün, obwohl z. B. auch Fuchsin, Neufuchsin, Krystallviolett, Methylviolett 6B eine entsprechende Anfärbung geben; allerdings ist es bei diesen Farbstoffen schwerer, farblose Untergründe zu bekommen.

Ausführung: Nach Auswaschen der Puffersalze und Trocknen wird das Pherogramm 10 min lang in einer frisch bereiteten Lösung von Leukomalachitgrün gebadet und anschließend etwa $1^1/_2$ Std lang unter häufigerem Wasserwechsel (alle 10 bis 15 min) ausgewässert. Die Leukomalachitgrünlösung stellt man durch Entfärben einer filtrierten wäßrigen Malachitgrünlösung (0,1 bis 0,15%ig) unter tropfenweisem Zusatz einer wäßrigen Na-dithionitlösung her.

Bei der Anwendung obiger Färbemethoden auf Pherogramme von Normalseren wurden gesättigte und ungesättigte Lipoide in gleichen Zonen lokalisiert (β-Globulinbereich); eine Auftrennung nach gesättigten und ungesättigten Lipoiden wurde nicht beobachtet.

Für die allgemeine Lipoidfärbung ziehen wir das Sudan 7B dem Ölrot O wegen der brillanteren Färbung vor. Besonders für histologische Präparate hat sich bewährt, den Farbstoff statt in 60%igem Alkohol in Tween-80-haltigem Wasser zu lösen. Man geht dabei von einer 0,4%igen Lösung von Sudan 7B in Tween-80 aus, die man zum Gebrauch 1:10 bis 1:20 mit Wasser verdünnt. Der Farbstoffüberschuß läßt sich leicht durch einfaches Wässern entfernen.

Einzelheiten über die Färbetechnik mit obigen Methoden an histologischen Präparaten werden an anderer Stelle mitgeteilt.

Hauptlaboratorium der Schering A.-G., Berlin-West

JEAN BARROLLIER

Eingegangen am 6. Juli 1957

[1]) DURRUM, E. L., M. H. PAUL u. E. R. B. SMITH: Science [Lancaster, Pa.] **116**, 428 (1952). — [2]) SWAHN, B.: Scand. J. Clin. Lab. Invest. **4**, 98 (1952).

Replacement of the Requirement for Vernalisation in Centaurium Minus Moench by Gibberellic Acid

Centaurium minus Moench, a species some forms of which have a basal rosette, is native to Australia and is common in Victoria and in other Australian States. We have been able to show that forms which have a basal rosette require exposure to low temperature (vernalisation) before they are capable of flowering. Rosettes have been kept for over a year in the vegetative condition in long days in a warm greenhouse. Other forms of *C. minus* are long-day plants which do not require vernalisation (fig. 1). Forty rosettes raised under natural daylength (over 14 hours) in warm greenhouses were arranged for treatment as in Table 1.

Table 1

Group	Number of plants	Daylength (hours)	Amount of Ga applied daily µ gm	Total amount of Ga applied per plant µ gm
A	8	8	—	—
B	8	Continuous light	—	—
C	6	8	2	30
D	6	8	5	75
E	6	Continuous light	2	30
F	6	Continuous light	5	75

The solutions were applied each day for 15 days as a 0·5 ml drop to the centre of each rosette. Controls were treated with water. Treatment with Ga***) was discontinued a few days after elongation had begun. The internodes of plants of Groups *E* and *F* continued to elongate and in four weeks these plants had obvious flower primordia. The internodes plants of Groups *C* and *D* ceased to elongate a few days after discontinuing Ga-application, and the new leaves formed were grouped in the form of an aerial rosette terminating each elongated shoot. No flowers were formed by these plants. Control plants remained vegetative under both long and short-day conditions.

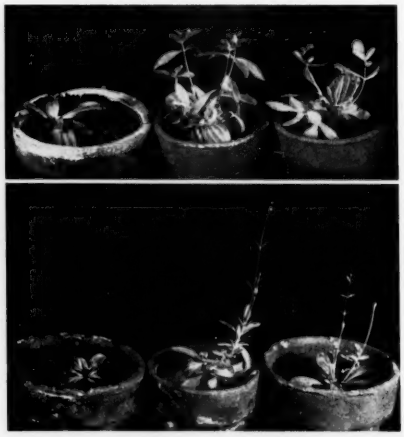


Fig. 1. *Centaurium minus*, 9 weeks after commencing experiment. Above, plants kept in short days and, from left to right, treated with 0·2 and 5 µgm Ga each day. Below, plants in continuous light and, from left to right, with 0·2 and 5 µgm Ga each day. Note aerial rosettes in short days and flowering in long days after Ga treatment

LANG[3b]) leaves open the possibility of induction of flowering in *Hyoscyamus niger* (biennial) by Ga under *short-day* conditions. It is thus not clear whether Ga can replace only the requirement for vernalisation (i.e. is equivalent to "vernalin") or whether it can also replace the necessity for long days (i.e. is equivalent to "florigen") in *H. niger*. Ga has been shown[1]),[3a]) to replace requirements for long days in other plants and hence either to be equivalent to the flower hormone or to mediate its production by the plant. However it has been stated[2]),[3c]) that Ga has no flower-inducing effects on well-known short-day plants, although it is commonly assumed that the flower hormone is identical in both short-day and long-day plants. However, the amounts of Ga applied in some of the reported experiments seem excessive (as much as $2^1/_2$ months of daily applications of 10 µgm!) in comparison with the amounts which are effective in *C. minus*. It is clear that Ga cannot be the direct equivalent of the natural flower hormone. Our experiment indicates that, at least for *C. minus*, Ga is possibly identical with vernalin[5]). It is of interest that in plants in short days stem elongation ceases shortly after the cessation of Ga application, but stem elongation continues in long days without an exogenous supply of Ga. If the rosette habit is due to a genetic block in the synthesis of gibberellin — a block which is removed by cold treatment — then the

applied Ga may act as a "starter" and comparatively small amounts will enable further synthesis to take place. This synthesis takes place, however, *only under long-day conditions* in *C. minus*. WAGNER and HADDOX[6]) have shown that, under suitable conditions, certain pantothenicless mutants of *Neurospora* will grow on minimal media if they are provided with "starter" amounts of the required vitamin.

The suggestion that vernalisation results in a change in the plant such that it is subsequently able to synthesize Ga (or a similar substance) under long-day but not under short-day conditions is in accord with the report[4]) that fully vernalised *Hyoscyamus niger* plants kept in short days may remain indefinitely in the rosette stage, but undergo stem elongation when transferred to long days. In support of this concept we have observed that elongation recommenced in some of the Ga-treated plants of groups *C* and *D* when transferred to long-day conditions and at least one of these plants has subsequently flowered.

Department of Botany, Melbourne University, Victoria, Australia

D. J. CARR*), A. J. MCCOMB**) and L. D. OSBORNE

Eingegangen am 25. Juni 1957

*) The senior author wishes to thank the Commonwealth Bank of Australia (Rural Credits Development Fund) for a grant in support of this work.

**) Mr. MCCOMB is a CSIRO post-graduate Scholar.

***) Ga supplied by I. C. I. Ltd. We would like to thank Mr. B. D. ROBINSON and Mr. F. J. A. THOMAS, ICI. ANZ, Merrindale, Victoria, for arranging the supply of Ga.

[1]) BÜNSOW, R., and R. HARDER: Naturwiss. **43**, 479, 527 (1956). — [2]) HARDER, R., and R. BÜNSOW: Naturwiss. **43**, 544 (1956). — [3]) LANG, A.: Naturwiss. **43**, a) 257, b) 284, c) 544 (1956). — [4]) LANG, A., and G. MELCHERS: Planta **33**, 653 (1943). — [5]) MELCHERS, G., and A. LANG: Biol. Zbl. **67**, 105 (1948). — [6]) WAGNER, R. P., and C. H. HADDOX: Amer. Naturalist **85**, 319 (1951).

Gibberellinsäure und Blattwachstum

Durch Behandlung junger vegetativer Sprosse von *Opuntia bergeriana* WEB. mit 0,005%iger Gibberellinsäure (GS) konnte LAIBACH[1]) das Wachstum der an diesen Sprossen entstehenden walzenförmigen Blätter gegenüber den Blättern unbehandelter Sprosse steigern. Auch erfuhren die Dornen und Glochiden der Areolen in den Achseln dieser Blätter eine sehr auffällige Verlängerung, so daß die behandelten Sprosse schon allein dadurch, abgesehen von der stärkeren Streckung,

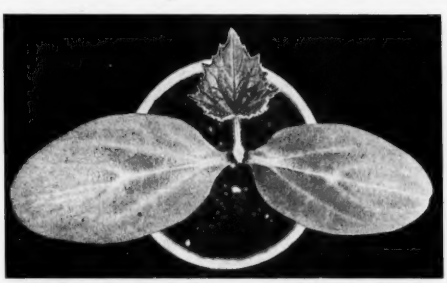


Fig. 1. Keimling von *Cucumis sativus* L., dessen linker Kotyledo mit Gibberellinsäure, dessen rechter mit Wasser gespritzt worden war

ein von den unbehandelten völlig abweichendes Aussehen erhielten. Das ähnliche Reagieren von Blättern und Dornen (bzw. Glochiden) auf GS-Behandlung ist insofern nicht so merkwürdig, als ja die Kakteendornen und -Borsten (-Glochiden) gewöhnlich als metamorphosierte Blätter angesehen werden.

Inzwischen ist es mir gelungen, an Gurkenkotyledonen (etwa 3,5 cm lang) eine ganz eindeutige Wachstumsförderung zu erzielen. An diesem Versuchsobjekte hatte ich vor einiger Zeit eine Methode entwickelt, um die Wirkung von Lösungen, die man einem Kotyledo in das Interzellularsystem einspritzt, auf das Wachstum des Hypokotyls zu studieren. Die Einzelheiten der Methodik können in der darüber erschienenen Arbeit nachgesehen werden[2]).

Es sei hier nur kurz erwähnt, daß die Gurkensamen in feuchtem Sägemehl zum Keimen gebracht und dann in kleinen Töpfen mit Komposterde eingepflanzt werden. Um das Entstehen phototropischer Krümmungen im Gewächshaus zu verhindern, stehen die Töpfchen auf einer sich um eine senkrechte Achse langsam drehenden Scheibe. Wenn die Kotyledonen ergrünt sind und eine Länge von etwa 3,5 cm erreicht haben, wird mittels einer Rekordspritze durch einen Einstich von der Oberseite des Kotyledo die Flüssigkeit injiziert, bis die Interzellularen gefüllt sind, was man an der dunkleren Färbung des Kotyledo erkennt.

Wurde einem Keimblatt von *Cucumis sativus* L. eine Lösung von 50 γ/cm³ GS eingespritzt, während sein Partner unbehandelt blieb oder mit Wasser gespritzt wurde, so wuchs die Hypokotylflanke unterhalb des mit GS gespritzten Kotyledo stärker als die Gegenflanke, wie dies aus der einige Stunden nach der Behandlung entstehenden Krümmung des Hypokotyls zu erkennen war. Darüber wird später an anderer Stelle berichtet werden.

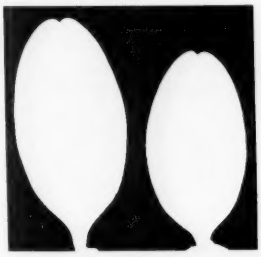


Fig. 2. Photokopie eines wie in Fig. 1 behandelten Kotyledonenpaares

Noch interessanter aber ist, daß die mit GS gespritzten Kotyledonen ohne Ausnahme nach drei Tagen viel größer geworden waren als die ungespritzten. Ihre Länge hat um 19,4%, ihre Fläche um 31,5% zugenommen (Fig. 1 und 2; Tabelle 1). Wenn jüngere, schon ergrünte, aber noch längst nicht ausgewachsene Kotyledonen (Länge etwa 2 cm) mit GS behandelt wurden, beobachtete man bereits nach 8 Std einen deutlichen Größenunterschied zwischen Versuchs- und Kontrollkeimblatt.

Tabelle 1. *Länge der Blätter (I) in cm, Blattfläche (II) in cm² nach Behandlung mit H_2O bzw. GS*

	Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$M \pm m$
I	H_2O	5,7	5,9	4,9	4,7	4,6	5,3	4,8	4,4	4,4	4,5	4,9 ±0,16
	GS	6,5	6,5	5,9	5,9	5,4	6,2	5,8	5,3	5,1	5,0	5,8 ±0,16
II	H_2O	11,3	11,8	9,9	8,4	8,6	10,4	9,3	8,0	7,0	7,4	9,2 ±0,49
	GS	14,4	13,1	12,4	12,2	11,9	13,3	12,6	10,9	9,5	10,7	12,1 ±0,43

Bei meinen früheren Versuchen hatte ich eine Vergrößerung der Kotyledonen nach Einspritzen von β-Indolessigsäure (IES) nie beobachtet, obwohl bei den Versuchen die IES-Konzentrationen stark variiert wurden. Auch bei den jetzt durchgeführten IES-Injektionen wurde kein stärkeres Blattwachstum festgestellt. Nur der Kotyledostiel erfuhr eine beträchtliche Verlängerung; aber auch die Blattstiele der meisten mit GS behandelten Keimblätter erreichten eine etwas größere Länge als die der Wasserkontrollen. Die GS stellt also einen das Blattwachstum stark fördernden Wuchsstoff dar; ob er als *der* Blattwuchsstoff angesehen werden muß, bleibt abzuwarten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung unserer Arbeiten, Herrn Dr. CURT LEBEN von der Eli Lilly a. Co, Indianopolis, Indiana, für die Versorgung mit Gibberellin und Herrn HANS-JOACHIM REISENER für die wertvolle Mithilfe bei den Versuchen.

Biologisches Forschungsinstitut, Limburg/Lahn

F. J. KRIBBEN

Eingegangen am 2. Juli 1957

[1]) LAIBACH, F.: Ber. dtsch. bot. Ges. **70**, 199 (1957) und Vortrag auf der Botanikertagung am 12. 6. 57 in Heidelberg. — [2]) KRIBBEN, F. J.: Ber. dtsch. bot. Ges. **57**, 526 (1940).

Über die geotropische „Mneme"

I. Werden Keimpflanzen von *Helianthus annuus* auf +4° C abgekühlt, so verlieren die Hypokotyle die Fähigkeit zur geotropischen Aufkrümmung aus der Horizontallage. Stellt man die in der Kälte horizontal exponierten Keimlinge wieder senkrecht und erwärmt sie auf 20° C, so treten bald intensive Krümmungen im Sinne der vorherigen Reizung auf. Dieses Ergebnis bestätigt zunächst die alten Beobachtungen von CZAPEK[2]), daß bei Temperaturen, die geotropische Krümmungen nicht mehr zustande kommen lassen, die geotropische Perzeptionsfähigkeit noch nicht erloschen zu sein braucht. Darüber hinaus konnten wir aber feststellen, daß die „Erinnerung" an eine frühere Induktion in der Kälte noch viele

Stunden erhalten bleibt: Werden die abgekühlten Pflanzen 5 Std horizontal gelegt und dann im Eisschrank *vertikal* aufbewahrt, so treten selbst nach 12 Std Wartezeit bei nachheriger Erwärmung auf Zimmertemperatur noch deutliche Krümmungen im Sinne der vorherigen Induktion auf:

Wartezeit in Vertikalstellung bei 4° C	0 Std	3 Std	6 Std	12 Std
Reaktionsmaximum nach Erwärmung auf 20° C	36,7°	26,3°	20,6°	12.,8°

II. Werden *Helianthus*-Keimlinge dekapitiert und im Dunkeln bei 20° C aufbewahrt, so verlieren sie nach 3 bis 4 Tagen infolge von Auxinverarmung ihr geotropisches Reaktionsvermögen vollkommen. Richtet man die Stümpfe aber nach mehrstündiger Horizontallage wieder auf und versorgt sie durch ein aufgesetztes Kapillarröhrchen mit IES-Lösung (10 mg/Liter), so entwickeln sich starke Krümmungen im Sinne der vorherigen Reizlage. Dieses Verhalten zeigt, daß für die geotropische Induktion die Gegenwart von Auxin — entgegen der Annahme von De Wit[3]) — *nicht erforderlich* ist. — Auch unter diesen Versuchsbedingungen läßt sich nachweisen, daß die primär induzierte Polarisierung bei Verhinderung der Krümmungsreaktion viele Stunden nachklingen kann: Dekapitierte, auxinverarmte Pflanzen wurden 14 Std horizontal exponiert. Die völlig gerade gebliebenen Keimlinge wurden nunmehr vertikal gestellt und erst nach verschieden langen Wartezeiten mit IES versehen. Wie bei den Abkühlungsversuchen ließ sich auch hier beobachten, daß selbst noch nach 12 Std Intervall eindeutige Krümmungsreaktionen ausgelöst werden können (Fig. 1). — Die im auxinfreien Hypokotyl induzierte Polarisierung bleibt also erstaunlich lange erhalten.

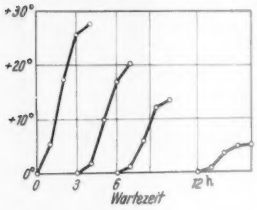


Fig. 1. Dekapitierte *Helianthus*-Keimlinge. Induktionszeit 14 Std. Nach 0, 3, 6 bzw. 12 Std Wartezeit in Vertikalstellung mit IES versorgt. Abszisse: Zeit; Ordinate: Reaktion

III. Zur Ermittlung der Natur der Primärvorgänge, die auch noch bei Inhibierung der Bewegungsreaktion ablaufen, wurde der Temperaturkoeffizient der Induktion an intakten Pflanzen bestimmt. Das Versuchsprinzip bestand darin, daß für verschiedene Temperaturen diejenigen Induktionszeiten ermittelt wurden, die bei den nachher in Vertikalstellung auf 20° C erwärmten Pflanzen gleich große Krümmungsreaktionen hervorrufen. Mannigfach variierte Meßreihen dieser Art ergaben für den Temperaturbereich von +4° C bis +20° C Q_{10}-Werte von 3,7 bis 4,3. Die Größenordnung der gefundenen Koeffizienten liegt also weit über dem für rein physikalische Vorgänge charakteristischen Bereich. Wir dürfen daraus schließen, daß auch am Induktionsvorgang chemische Reaktionen maßgebend mitbeteiligt sind.

Diese Erfahrung legte es nahe, die Abhängigkeit des Induktionsvorgangs von der Sauerstoffatmung erneut zu untersuchen. Dazu wurden die Versuchspflanzen zunächst noch in Vertikalstellung durch längeres Belassen in Stickstoffatmosphäre möglichst sauerstofffrei gemacht und sodann, in der gleichen Atmosphäre, horizontal gelegt. Nach 30 min Exposition wurden die Keimlinge schließlich vertikal in Zimmerluft übertragen. Als Kontrollen dienten Pflanzen, die 30 min in Zimmerluft horizontal exponiert worden waren:

Exposition in	Luft	N_2
Reaktionsmaximum	40,2°	3,4°

Um zu entscheiden, ob das fast völlige Ausbleiben der Reaktion nach Exposition in Stickstoff auf eine Inhibierung der Induktion zurückzuführen ist oder auf eine nachwirkende Blockierung der Krümmungsreaktion durch Hemmung des Wachstums, wurden schließlich Kontrollpflanzen ebenso lange *vertikal* in Stickstoffgas belassen und erst nach der Überführung in Luft horizontal exponiert. Unter diesen Bedingungen erwiesen sich die Keimlinge — in Übereinstimmung mit den Befunden von Ameijden[1]) — wieder als reaktionsfähig. Nach den früheren Erfahrungen über die lange Nachdauer der geotropischen Polarisierung ist aus diesen Versuchen zu schließen, daß der Sauerstoffentzug schon die primäre Induktion inhibiert haben muß. Es liegt also nahe, anzunehmen, daß am Zustandekommen der transversalen Polarisierung des Organs im Schwerefeld Atmungsvorgänge mitbeteiligt sind. Da der erste Schritt der Polarisierung aller Wahrscheinlichkeit nach eine physikalische Ionenverschiebung im Schwerefeld sein dürfte, könnte es die Funktion der Atmung sein, die verlagerten Ionen aktiv festzulegen. Untersuchungen zur Prüfung dieser Hypothese sind bereits im Gange.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Botanisches Institut der Universität, München

L. Brauner und A. Hager

Eingegangen am 20. Juni 1957

[1]) Ameijden, U. P. van: Recueil Trav. bot. néerl. **14**, 149 (1917). — [2]) Czapek, Fr.: Jb. wiss. Bot. **27**, 243 (1895). — [3]) Wit, J. L. de: Acta bot. néerl. **6**, 1 (1957).

Versuche mit zellteilungshemmenden Giften an unbefruchteten Seeigeleiern

Die Hemmung der Spindelbildung durch Colchicin wird als Ursache für seine „Mitosegift"-Wirkung angesehen. Frühere Versuchsergebnisse[1]) bei der Prüfung sehr zahlreicher zellteilungshemmender Gifte hatten bereits gezeigt, daß sich ihre Wirkung zwar bei der Mitose morphologisch besonders klar manifestiert, daß aber die Primärwirkung vorher zu suchen ist. Ähnliches gilt offenbar auch für die Hemmung der Spindelbildung, wie die folgenden Beobachtungen zeigen.

Reife *unbefruchtete* Seeigeleier (Paracentrotus lividus und Sphaerechinus granularis) wurden für eine Dauer von 10 min mit 10 γ/ml Colchicin behandelt. Das ist die Grenzkonzentration, die bei der üblichen Behandlung nach der Befruchtung gerade die Zellteilung verhindert. Anschließend wurden die behandelten Eier mehrfach gründlich mit reinem Meerwasser ausgewaschen und schließlich befruchtet. Sie bildeten in wenigen Minuten schöne Befruchtungsmembranen. Dagegen blieb die Zellteilung vollständig aus.

Da das Material für die Spindelbildung von den Spermien geliefert wird, kann die Primärwirkung des Colchicins nicht direkt am Spindelapparat angreifen. Gleichzeitig folgt aus dieser Beobachtung, daß die zellteilungshemmende Wirkung nicht an der Mitose stattfindet, sondern schon vorher. Der Einwand, daß das Colchicin in der Eizelle gespeichert wird, ist nicht möglich, weil es sich um eine leicht diffusible Substanz handelt und weil nur eine Grenzkonzentration des Giftes angewendet wurde. Demnach können die empfindlichen Funktionen und Strukturen, deren (primäre) Veränderung durch das Colchicin dessen zellteilungshemmende Wirkung bedingt, nicht erst kurz vor der Mitose auftreten, sondern müssen schon vorher im reifen, befruchtungsfähigen Ei vorhanden gewesen sein.

Aus diesem Grunde haben wir die Empfindlichkeit der Seeigeleier gegen zellteilungshemmende Gifte *vor* der Befruchtung und *danach* vergleichend quantitativ untersucht. In mit dem Faktor 1,3 ansteigenden Konzentrationsreihen der Gifte wurden die unbefruchteten bzw. bereits befruchteten Eier jeweils 10 min lang behandelt und anschließend mehrfach gründlich ausgewaschen. Nach 6 Std bestimmten wir die relative Anzahl der ungeteilt gebliebenen Eier in Abhängigkeit von der Konzentration. Aus den erhaltenen Dosis-Wirkungskurven wurde dann die mittlere wirksame Konzentration graphisch ermittelt. Die Versuche ergaben durchweg für die unbefruchteten Eier eine sogar mehrfach höhere Empfindlichkeit als für die befruchteten. So ermittelten wir z. B. die D_{50} des Colchicins bei unbefruchteten Eiern mit 10 γ/ml. Bei befruchteten betrug sie dagegen 40 γ/ml, war also 4fach größer. Die entsprechenden Zahlen für Gentianaviolett (bei nur 3 min dauernder Expositionszeit) bestimmten wir mit 1,4 bzw. 2,7 γ/ml.

Irgendwelche Hinweise für spezifische Effekte fanden wir nicht. Die Art der Wirkung hing vielmehr in erster Linie von der Dosierung ab, wie wir das bereits sowohl für Gifte[1]) als auch für ultraviolette Strahlen[2]) beschrieben haben, d. h., große Konzentrationen verhinderten auch in diesen Versuchen jede Teilung, während kleine nur die plasmatische Zellteilung aufhoben, aber die Teilung des Kerns noch zuließen, so daß vielkernige „Riesenzellen" entstanden[3a]). Daraus folgt, daß die zellteilungshemmende Wirkung zumindest auch am Cytoplasma angreift und hier sogar stärker sein kann als am Zellkern. Ganz entsprechende Verhältnisse fanden wir auch bei der chemotherapeutischen Wirkung von Lost-Verbindungen auf Yoshida-Aszites-Tumorzellen[3b]).

Die Beobachtung, daß die spätere Zellteilung auch durch die kurzdauernde Behandlung der unbefruchteten reifen Eier verhindert werden kann und daß dabei sogar signifikant kleinere Dosen wirksam sind als bei der üblichen Behandlung nach der Befruchtung, zeigt besonders klar, daß die zellteilungshemmende Wirkung wenigstens bei diesem Objekt nicht an der Mitose angreift und deshalb nicht als spezifische „Mitosegift"-Wirkung gelten kann. Die Wirkung kann sich zwar besonders deutlich bei der Mitose manifestieren, aber die Primärwirkung findet vielmehr vorher statt, und zwar wahrscheinlich an Bestandteilen des Kerns und Plasmas, deren Synthese und Duplikation Voraussetzung für die Zellteilung ist. Die Effekte erwiesen sich stets als irreversibel, die Eier kamen ausnahmslos später zur Cytolyse. Es liegt also keine irgendwie spezifische „cytostatische" Wirkung vor, sondern eine cytotoxische.

Die Versuche wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglicht und bereits im Mai 1953 an der Zoologischen Station in Neapel durchgeführt. Da die weitere Untersuchung dieser Probleme in absehbarer Zeit nicht möglich ist, sollten die wichtigsten Ergebnisse kurz mitgeteilt werden.

Freiburg i. Br., Laboratorium der Chirurgischen Universitätsklinik

H. DRUCKREY, D. SCHMÄHL und K. KAISER

Eingegangen am 8. Juli 1957

[1]) DRUCKREY, H., P. DANNEBERG u. D. SCHMÄHL: Arzneimittelforsch. **3**, 151 (1953). — Publ. Staz. zool. Napoli **24**, 247 (1953). — [3]) GÜTTES, E.: Arzneimittelforsch. **5**, 315 (1955). — [3]) DRUCKREY, H.: a) Z. Krebsforsch. **47**, 13 (1937). — b) Dtsch. med. Wschr. **1954**, 1667.

Untersuchungen über Neurosekretion bei Spinnen

Bei Beginn meiner Arbeiten (April 1955) waren uns nur die ersten Veröffentlichungen von GABE[1a,b]) und von LEGENDRE[2a,b,e]) bekannt. Erst als meine Untersuchungen vor dem Abschluß standen, lernte ich weitere Arbeiten der beiden Autoren kennen[1c]),[2c,d]). Das veranlaßt mich, meine eigenen Ergebnisse schon jetzt bekannt zu geben.

Die von mir benutzten Arten waren: vier *Tegenaria*-Arten, *Pardosa lugubris* WALCK., *Trochosa terricola* THOR. und *Araneus cornutus* CLERCK. Von den schon zu Beginn meiner Untersuchungen bekannten Tatsachen konnte ich die Angaben bezüglich der Lage, der Zahl und des Baues der neurosekretorischen Zellen (ns. Z.) bestätigen. Unabhängig von LEGENDRE, aber ebenfalls in Übereinstimmung mit seinen Ergebnissen, fielen auch mir bei der Suche nach mit Chromhämatoxylin gefärbten ns. Z. die von LEGENDRE als neurosekretorische Zellen vom Typ B bezeichneten Elemente auf[2c,d]). Auch ich konnte keinen deutlichen Zusammenhang zwischen Neurosekretion und Häutung feststellen und vermute ebenfalls eine Beziehung zur Geschlechtsreife[2c]).

In manchen Punkten kam ich zu anderen Ergebnissen. Neurosekret längs der Axone der ns. Z. bis zu den „Schneiderschen Organen"[2a,e]) konnte niemals so deutlich beobachtet werden, wie es GABE[1a,c]) beschreibt und wie es z. B. bei pterygoten Insekten zwischen Pars intercerebralis und Corpora cardiaca zu sehen ist. Nur proximal vom Zellkörper waren die mit Sekret beladenen Axone sichtbar. Die von LEGENDRE als „nerf accessoire" bezeichnete Verbindung zwischen Protocerebrum und dem I. „Schneiderschen Organ" ist zwar häufig elektiv wie das Neurosekret gefärbt, zwischen den Zellen dieses Organs finden sich aber nur vereinzelt Tropfen, die als Neurosekret anzusehen sind. Der größte Teil dieses interzellulär lagernden Sekrets zeigt andere färberische Affinität und wird wohl von den Zellen des I. „Schneiderschen Organs" selbst erzeugt. Der von LEGENDRE als „nerf interganglionnaire" bezeichnete Nerv zwischen dem I. und II. „Schneiderschen Organ" konnte nicht entdeckt werden.

Einige Befunde finden sich weder bei LEGENDRE noch bei GABE. Die oben genannten, hauptsächlich wohl vom I. „Schneiderschen Organ" selbst erzeugten Tropfen sind zwischen den von diesem Ganglion aus caudad verlaufenden Nervenfasern bis an den Rand des Endosternits zwischen 3. und 4. dorsalem Suspensor zu verfolgen. Hier bilden sie in dem von Hämolymphe durchflossenen Raum hinter der rechten und linken Coxaldrüse einen größeren Komplex, der von SCHNEIDER[3]), der nur seziert hat, als II. stomatogastrisches Ganglion angesehen wurde („ganglion marginale"). Das von LEGENDRE als II. „Schneidersches Organ" beschriebene Ganglion ist von SCHNEIDER gar nicht erwähnt worden. In der lateralen Zellbedeckung des Chelicerenganglions findet sich noch eine kleine, bisher nicht beschriebene Gruppe von ns. Z. Einige adulte und subadulte Tiere, die fünf Wochen lang nicht gefüttert und getränkt wurden, zeigten bis auf zwei alte Spinnen stark gefüllte ns. Z. mit Ausnahme der protocerebralen Gruppe der subadulten Spinnen.

Zoologisches Institut der Freien Universität, Berlin

H. KÜHNE

Eingegangen am 21. Juni 1957

[1]) GABE, M.: C. R. Acad. Sci. [Paris] **238**, a) 1265, b) 2450 (1954); c) Arch. d'Anat. microsc. **44**, 351 (1955). — [2]) LEGENDRE, R.: C. R. Acad. Sci. [Paris] a) **237**, 1283 (1953); b) **238**, 1267 (1954); c) **242**, 2255; d) **242**, 2405 (1956); e) Ann. des Sci. natur. **16**, 419 (1954). — [3]) SCHNEIDER, A.: Tabl. Zool. **2**, 87 (1892).

Elektrische Entladungen im Dienste der Revierabgrenzung bei Fischen

Die Frage, welche Bedeutung die Entladungen der elektrischen Fische für diese Tiere haben, ist über dem Interesse für die Physiologie und Biochemie der elektrischen Organe ein wenig zu kurz gekommen. Sie ist bisher kaum eingehender behandelt worden. 1951 berichtete LISSMANN[1]), daß ein Exemplar der den Mormyriden nahestehenden Art *Gymnarchus niloticus* (Jerfar) kontinuierliche elektrische Signale in einer Wiederholungsfrequenz von etwa 300/sec aussendet. Diese Entladungen sind von außerordentlicher Regelmäßigkeit und Konstanz. Ihre Frequenz erweist sich als abhängig von der Temperatur, sie ist aber unabhängig vom Bewegungszustand des Tieres: Geht dieses von der Ruhe zur Bewegung über, so bleibt der Rhythmus der Entladungen unverändert. LISSMANN fand bei *Mormyrops boulengeri*, einem Mormyriden, und *Gymnotus carapo*, einem Gymnotiden, im wesentlichen übereinstimmende Verhältnisse. COATES[2]) untersuchte in der Folge fünf weitere Arten von Gymnotiden und fand auch bei diesen kontinuierliche Entladungen von großer Regelmäßigkeit, deren Frequenz bei den einzelnen Arten verschieden ist (100 bis 1000/sec). Auch COATES betont die Unabhängigkeit des Entladungsrhythmus vom Bewegungszustand des Tieres. Bei einer Art *Steatogenys elegans* fand er allerdings, daß die Frequenz anstieg, wenn das Tier beunruhigt wurde. — LISSMANN vermutete auf Grund verschiedener Beobachtungen, daß die regelmäßigen Entladungen *Gymnarchus* helfen könnten, *seine Umgebung wahrzunehmen*. Diese Deutung wurde auch von COATES als wahrscheinlich übernommen.

Eigene Untersuchungen an 8 Arten (3 Gattungen) von Mormyriden, insbesondere der Gattung *Gnathonaemus* ergaben jedoch ein anderes Bild. Die elektrischen Entladungen erfolgen bei den Mormyriden — und in diesem Punkte besteht Übereinstimmung mit den früheren Angaben — fast ununterbrochen. Aber der *Rhythmus*, in dem diese Entladungen erfolgen, ist *sehr veränderlich*. Beim ruhig stehenden Tier relativ langsam und gleichförmig (2 bis 5, selten mehr/sec), beschleunigt er sich, sobald das Tier in Bewegung übergeht oder in Erregung gerät. Der Entladungsrhythmus ist nicht einfachhin mit dem Bewegungszustand verknüpft. Mitten in lebhafter Bewegung kann z. B. eine längere Pause eintreten. — Experimente, bei denen der Fisch vor wechselnde Orientierungsaufgaben gestellt wurde, ergaben, daß der Rhythmus der Entladungen keinen klaren Zusammenhang mit den Orientierungsleistungen aufweist, auch dann nicht, wenn die Orientierung über die Seitenlinie bzw. das Auge erschwert oder unmöglich gemacht wurde. Das läßt der Annahme, daß die elektrischen Entladungen bei den Mormyriden orientierende Bedeutung etwa nach Art eines elektrischen Peilverfahrens hätten, nicht viel Wahrscheinlichkeit. Die Frage wird jedoch weiter verfolgt.

Von einer anderen Seite her ergibt sich jedoch bereits eine sehr überzeugende Antwort. Mormyriden sind durchwegs ungesellige, territoriale Tiere. Setzt man zu einem einzeln gehaltenen *Gnathonaemus* einen zweiten, so ergibt sich nach wenigen Sekunden eine geradezu tumultuarische Veränderung der Entladungen nach Rhythmus und Stärke, deren Bedeutung sich daraus ergibt, daß sie in klarer Weise mit dem gleichzeitig einsetzenden, nach einem ausgeprägten Ritual ablaufendem Kampfverhalten synchronisiert ist. Jeder der beiden Kontrahenten produziert seinen Part in diesem Entladungskonzert, jedoch bestreitet der Überlegene, in der Regel der Platzhalter, den Hauptanteil. — Das Kampfverhalten wird eindeutig durch die Entladungen des Eindringlings ausgelöst. Wird einer der Fische für einige Zeit der Möglichkeit beraubt, Entladungen auszusenden, dann wird er auch für diese Zeit

von seinem Kontrahenten nicht angegriffen. Ein entsprechendes und ergänzendes Ergebnis brachte eine andere Versuchsanordnung. Zu einem *Gnathonaemus* wurden einzeln und der Reihe nach nichtelektrische Fische verschiedener Arten von entsprechender Größe gesetzt. Diese Fremdlinge wurden weder von dem Mormyriden beachtet, noch ließen sie sich durch dessen Entladungen stören. Dieses friedliche Bild ändert sich aber schlagartig, wenn zu diesen beiden Fischen ein weiterer *Gnathonaemus*, eingeschlossen in einen dichten Gazekäfig, an der Wasseroberfläche eingetaucht wird. Nun stürzt sich der Revierinhaber — nicht etwa auf den Gazekäfig mit dem Artgenossen —, sondern auf den bisher tolerierten Fremdling.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen klar, daß die Entladungsrhythmen der Mormyriden in ihrer Bedeutung dem Reviergesang der Vögel vergleichbar sind. Damit wird den mannigfachen Methoden der Revierabgrenzung und -behauptung eine bisher unbekannte, elektrische zur Seite gestellt. Der Vorteil dieser Methode für nachtaktive, in trübem Wasser lebende Fische ist offenkundig.

Die Versuche werden fortgesetzt. Ausführliche Veröffentlichung wird in der Z. f. vergl. Physiol. erfolgen.

Zoophysiologisches Institut der Universität, Tübingen

FRANZ PETER MÖHRES

Eingegangen am 12. Juli 1957

[1]) LISSMANN, H. W.: Nature [London] **167**, 201 (1951). — [2]) COATES, C. W. et al.: Science [Lancaster, Pa.] **120**, 845 (1954). — COATES, C. W.: Zoologica [New York] **40**, 197 (1955).

Besprechungen

Einstein, Albert: Grundzüge der Relativitätstheorie. 1. Auflage, zugleich 3., erweiterte Auflage der „Vier Vorlesungen über Relativitätstheorie". Vom Verfasser kurz vor seinem Ableben redigierte Ausgabe mit einem Anhang „Über das kosmologische Problem" und der Erstveröffentlichung seiner Relativitätstheorie des nichtsymmetrischen Feldes. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1956. IV, 112 S. DIN A 5. Kart. DM 10.80.

In den vier ersten Kapiteln entwickelt das Buch die spezielle, danach die allgemeine Relativitätstheorie unter Fortlassung aller längeren, freilich für den, der in die Sache wirklich eindringen will, unvermeidlichen mathematischen Ausführungen. Es ist daher sehr geeignet, bei einem Leser, der sich mit dieser Theorie noch nicht beschäftigt hat, ein erstes Interesse zu erregen, und für den, der sich eingearbeitet hat, einen Rückblick darauf zu werfen. Auf die erkenntnistheoretischen Ausführungen, die sich auf den ersten Seiten finden, möchte der Ref. hier nicht eingehen. Sie sind für den physikalischen Inhalt der Theorie ohne Folgen.

Anhang I setzt sich sodann mit der relativistischen Kosmologie auseinander, wie sie auf Grund der Hubbleschen Entdeckung und der Einsteinschen Grundgleichungen der Gravitation FRIEDLAND, LEMAITRE u. a. entwickelt haben. Sie führt zu der Theorie des sich ausdehnenden Kugelraumes und der Berechnung des „Alters der Welt", d. h. der Zeit seit Beginn dieser Expansion, über den unsere rückwärts schauende Erkenntnis zur Zeit nicht hinauskommt. Das größte Interesse aber dürfte der Anhang II erregen, in welchem der Autor einen bisher nicht veröffentlichten Versuch publiziert, die Relativitätstheorie noch weiter zu verallgemeinern. Sein mathematisches Kennzeichen besteht im Ersatz der Christoffelschen Dreizeigersymbole durch andere Symbole geringerer Symmetrie. Zu einer physikalischen Folgerung hat dies bisher nicht geführt. In den „allgemeinen Bemerkungen", die das Buch abschließen, bezeichnet EINSTEIN diese Theorie als die vermutlich einfachste relativistische Feldtheorie, womit nicht gesagt sein solle, daß die Natur nicht einer komplexeren Theorie den Vorzug gebe.

Auch auf andere Möglichkeiten weisen diese „Bemerkungen" hin. EINSTEIN erhebt wohlbegründete Zweifel, ob eine Feldtheorie vollständig sei, solange sie nicht durch passende Grenzbedingungen ergänzt würde, ob man ohne die Annahme von Singularitäten auskäme, und ob man angesichts der Quantenphänomene überhaupt eine Feldtheorie als der Wirklichkeit angepaßt bezeichnen könne. „Aus den Quantenphänomenen scheint mir nämlich mit Sicherheit hervorzugehen, daß ein endliches System von endlicher Energie durch eine *endliche* Zahl von Zahlen (Quantenzahlen) *vollständig* beschrieben werden kann. Dies scheint zu einer Kontinuumstheorie nicht zu passen und muß zu einem Versuch führen, die Realität durch eine algebraische Theorie zu beschreiben. Niemand sieht aber, wie die Basis einer solchen Theorie gewonnen werden kann."

Mit derartigen Skrupeln endete das Wirken eines solchen Genies, welches sich trotz aller glänzenden Erfolge niemals in Selbstzufriedenheit beruhigte. Das Buch stellt EINSTEINS Nachlaß dar und wird schon deshalb mit höchster Achtung und — einer gewissen Rührung betrachtet werden.

M. v. LAUE (Berlin-Dahlem)

Ribbands, C. R.: The behavior and social life of honeybees. London: Bee Research Association 1953. 352 S., 66 Fig. u. 10 Tafeln. 4.50 sh.

Von Jahr zu Jahr wird es schwerer, selbst kleinere Teilgebiete der wissenschaftlichen Disziplinen zu überschauen. Die Fülle des Wissens und der Veröffentlichungen machen es dem einzelnen schwer, auf dem laufenden zu bleiben. Besonders schwierig ist dies dann, wenn zusammenfassende Werke fehlen. Im Bereich der Bienenkunde war der Mangel an einem Werk dieser Art, das ältere und neuere Kenntnisse zusammenfassend darstellt, besonders fühlbar. Um so mehr ist dem Autor zu danken, hier Abhilfe geschaffen zu haben. Die Bienenliteratur der ganzen Welt berücksichtigend, hat er in anschaulichem und leicht verständlichem Englisch ein für Studenten, Imker und Wissenschaftler gleich interessantes und brauchbares Werk geschaffen, das — vor allem für den Forscher — seinen besonderen Wert durch das reichhaltige Literaturverzeichnis erhält. Ref. wünscht dem schon 1953 erschienenen Buch viel Erfolg, so daß eine Neuauflage, die, wegen der in der Zwischenzeit angesammelten neuen Kenntnisse, wünschenswert erscheint, sich bald als durchführbar erweisen wird.

Immer mehr zeigt sich, daß von einzelnen Autoren verfaßte zusammenfassende Darstellungen, die aus mancherlei Gründen „Vielmännerbüchern" (die gleichwohl oft unumgänglich sind und deren Wert nicht abgestritten werden soll) vorzuziehen sind, nur dann geschrieben werden können, wenn notwendige Hilfsmittel — vor allen Dingen bibliothekarischer Art — in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen. In der Bee Research Association Library in Hull waren für den Verf. über hundert (!) in- und ausländische Bienenzeitschriften und sämtliche wichtige Bienenarbeiten (auch die russischen; sie werden übersetzt!) greifbar. Es sollen diese Angaben das Verdienst des Verf. nicht mindern, sondern nur darauf hinweisen, daß zur erfolgreichen Arbeit auch auf dem Gebiet der Wissenschaften großzügige Mittel notwendig sind. Es wäre wünschenswert, daß die eine oder andere Spezialbibliothek in Deutschland ähnlich reichhaltig ausgestattet wäre.

Das Werk ist in vier Abschnitte gegliedert. Im ersten bringt Verf. neben den wichtigsten Ergebnissen der Sinnesphysiologie einen Überblick über die biologische Bedeutung der Speichel-, Futtersaft-, Wachs- und Duftdrüsen und eine kurze Charakteristik der anatomischen Unterschiede zwischen Arbeiterin, Königin und Drohne. Der nächste Abschnitt ist dem individuellen Verhalten der Biene außerhalb des Stockes gewidmet. Im dritten Teil des Buches, der die Verständigung der Bienen untereinander zum Gegenstand hat, wird die Nachrichtenübermittlung durch die verschiedenen Tänze und deren praktische Auswertung durch die Duftlenkung, das Erkennen stockeigener und stockfremder Artgenossen und die Verteidigung des Stockes geschildert. Der vierte und letzte Abschnitt beschreibt das Leben im Stock. Von Futterverteilung, Wachsproduktion und Verarbeitung, Honigreifung, Feuchtigkeit- und Temperaturregelung, Brutpflege, Schwärmen und der Arbeitsteilung handeln dessen wichtigste Kapitel. Die Tafeln mit zum Teil hervorragenden Photographien verdienen besondere Erwähnung.

M. RENNER (München)

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin W. 35, Reichpietschufer 20. — Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany

colora

METTLER-ANALYSENWAAGE

B 5

führend auf dem Weltmarkt

Verkauf und Kundendienst durch

colora

COLORA GmbH · LORCH/Württ.

Mettlerwaagen-Spezialisten seit 1950

Lichtelektrische Meßgeräte

Photozellen · Selenphotoelemente · CdS-Kristallzellen
Germaniumzellen
Beleuchtungsmesser 0,001—100000 Lux
Kolorimeter
Universal-Kolorimeter
Medico-Kolorimeter
Titrier-Kolorimeter
Röhren-Kolorimeter
Becherglas-Kolorimeter
Durchfluß-Kolorimeter
Spektral-Kolorimeter
Spektralphotometer 200—20000 nm
Flammenphotometer mit Membrankompressor
Multiflex-Galvanometer ab 10^{-8}—10^{-11} A
Farbanalysator
Glanzmesser · Reflexionsmesser
Transparenz- und Schwärzungsmesser
Leukometer
pH-Acidometer · Taschen-pH-Meter

Spezialfabrik lichtelektr. Zellen und Apparate

Dr. B. LANGE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstraße 14-18

Die Wälder der Erde

Von Dr. phil. **Johannes Weck**, o. ö. Professor für Weltforstwirtschaft an der Universität Hamburg. Direktor des Institutes „Weltforstwirtschaft" der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft in Reinbeck.

(Verständliche Wissenschaft 67. Band.)

Mit 64 Abbildungen. VII, 152 Seiten Kl.-8°.

Ganzleinen DM 7.80

Springer-Verlag/Berlin·Göttingen·Heidelberg

Für die Leitung der medizinischen Forschungsarbeiten unseres **Silikose-Forschungsinstituts** in Bochum suchen wir einen

erfahrenen Wissenschaftler

mit breiter theoretischer Ausbildung, auch nach der naturwissenschaftlichen Seite.

Schriftliche Bewerbungen mit den üblichen Unterlagen, ausführlicher Darstellung des Ausbildungsganges, einem Verzeichnis der bisherigen wissenschaftlichen Arbeiten sowie Angabe der Besoldungsansprüche werden erbeten an **Hauptverwaltung der Bergbau-Berufsgenossenschaft, Bochum,** Hunscheidtstraße 18.

Persönliche Vorstellung erst nach schriftlicher Aufforderung.

J·D·MÖLLER OPTISCHE WERKE GMBH
WEDEL/HOLSTEIN

PRISMEN mit sphärischen und zylindrischen Flächen, Dachkant-, Pentagon-, Polygonprismen. PLAN- und PLANPARALLEL-GLASPLATTEN aus optischem Glas in Interferenzgüte. FARB-, FILTER- und SCHATTENGLÄSER

LOSE OPTIK

FÜR HÖCHSTE ANFORDERUNGEN

MÖLLER

Handbuch der Kältetechnik

Unter Mitarbeit zahlreicher Fachleute
Herausgegeben von
Rudolf Plank, Karlsruhe

Im September erscheint:

Achter Band:

Erzeugung sehr tiefer Temperaturen

Gasverflüssigung und Zerlegung von Gasgemischen

Von Dr.-Ing. **Helmuth Hausen,**
o. Professor an der Technischen Hochschule Hannover.

Mit 307 Abbildungen, XII, 412 Seiten Gr.-8°. 1957.

Vorbestellpreis gültig bis zum Erscheinen Ganzleinen DM 57,60
Endgültiger Ladenpreis nach Erscheinen Ganzleinen DM 72.—

Inhaltsübersicht: Einleitung: Aus der Geschichte der Gasverflüssigung und der Zerlegung von Gasgemischen. — Erster Teil: **Theorie der Gasverflüssigung und der Zerlegung von Gasgemischen.** A. Verflüssigung der Gase und Erreichung tiefster Temperaturen. I. Thermodynamische Grundlagen. II. Theorie der praktischen Verfahren der Gasverflüssigung. — B. Zerlegung von Gasgemischen bei sehr tiefen Temperaturen. Einleitung. I. Thermodynamische Grundlagen der Gaszerlegung. II. Zerlegung der Luft. III. Zerlegung anderer Gasgemische als Luft. — C. Theorie der Wärmeübertragung im Gegenstrom. — Zweiter Teil: **Ausführung und Betrieb der Verflüssigungs- und Zerlegungsapparate sowie Anwendung der gewonnenen Flüssigkeiten und Gase.** Einleitung. I. Kompressoren und Expansionsmaschinen. II. Einrichtungen zur Befreiung der zu zerlegenden Gasgemische von Wasserdampf und Kohlendioxyd. III. Vorkühlung durch eine Kältemaschine. IV. Konstruktion der auf sehr tiefen Temperaturen befindlichen Apparateteile. V. Betriebsergebnisse und Kosten der Gaszerlegung VI. Transport der verflüssigten und zerlegten Gase. VII. Eigenschaften der Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen. VIII. Anwendung der verflüssigten oder durch Zerlegung gewonnenen Gase. — **Namenverzeichnis.** — **Sachverzeichnis.**

Bisher erschienen:

1. Band: **Entwicklung, wirtschaftliche Bedeutung, Werkstoffe.** Mit 322 Abb., zahlr. Tabellen u. Klimatafeln. VIII, 567 Seiten. Gr.-8°. 1954. Ganzleinen DM 84.—
Bei Subskription auf das Gesamtwerk Ganzleinen DM 67,20

2. Band: **Thermodynamische Grundlagen.** Mit 169 Abbildungen, XII, 384 Seiten Gr.-8°. 1953. Ganzleinen DM 48.—
Bei Subskription auf das Gesamtwerk Ganzleinen DM 38,40

4. Band: **Die Kältemittel.** Mit 145 Abbildungen, 24 Dampftabellen sowie 19 Diagrammen in einer Tasche. XI, 490 Seiten Gr.-8°. 1956. Ganzleinen DM 78.—
Bei Subskription auf das Gesamtwerk Ganzleinen DM 62,40

9. Band: **Biochemische Grundlagen der Lebensmittelfrischhaltung.** Mit 128 Abbildungen. XII, 519 Seiten Gr.-8°. 1952. Ganzleinen DM 96,—
Bei Subskription auf das Gesamtwerk Ganzleinen DM 76,80

Jeder Band ist einzeln käuflich.

Die weiteren Bände werden behandeln:

Dritter Band: **Verfahren zur Kälteerzeugung und Grundlagen der Wärmeübertragung.** — Fünfter Band: **Verdichter für Kältemaschinen.** — Sechster Band: **Wärmeübertragungsapparate, Zubehör, Verdichtungskälteanlagen, Betrieb, Automatik.** — Siebenter Band: **Sorptionskältemaschinen.** — Zehnter Band: **Anwendung der Kälte in der Lebensmittelindustrie.** — Elfter Band: **Lagerung und Transport.** — Zwölfter Band: **Die Anwendung der Kälte in der Verfahrenstechnik.**

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG